

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC

THÈSE PRÉSENTÉE À
L'UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À TROIS-RIVIÈRES

COMME EXIGENCE PARTIELLE
DU DOCTORAT EN SCIENCES DE L'ÉNERGIE ET DES MATÉRIAUX
OFFERT EN EXTENSION PAR L'INSTITUT NATIONAL DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

PAR
ERIC POIRIER

ÉTUDE DU STOCKAGE DE L'HYDROGÈNE SUR DES NANOSTRUCTURES
DE CARBONE MICROPOREUSES

DÉCEMBRE 2006

Université du Québec à Trois-Rivières

Service de la bibliothèque

Avertissement

L'auteur de ce mémoire ou de cette thèse a autorisé l'Université du Québec à Trois-Rivières à diffuser, à des fins non lucratives, une copie de son mémoire ou de sa thèse.

Cette diffusion n'entraîne pas une renonciation de la part de l'auteur à ses droits de propriété intellectuelle, incluant le droit d'auteur, sur ce mémoire ou cette thèse. Notamment, la reproduction ou la publication de la totalité ou d'une partie importante de ce mémoire ou de cette thèse requiert son autorisation.

Résumé

Le stockage de l'hydrogène par adsorption sur des adsorbants nano-structurés a été étudié sous différentes conditions de pression et de température. Les adsorbants étudiés sont principalement des nanotubes de carbone à simple paroi ainsi que des structures métallo-organiques. Les mesures ont été réalisées à l'aide de systèmes gravimétriques et volumétriques très sensibles spécialement mis au point pour de petits échantillons nécessitant un dégazage in situ. Les appareils développés, au nombre de quatre, comprennent deux systèmes gravimétriques et deux systèmes volumétriques. Ensemble, ces systèmes couvrent la plage de pressions (0-100) bars ainsi que la plage de températures (77-295) K. Les différentes analyses montrent que l'adsorption d'hydrogène sur les adsorbants nano-structurés étudiés est maximale à 77 K et varie entre environ (1.5 et 4) % masse. À température ambiante, l'adsorption croît linéairement avec la pression et demeure sous les 1% masse pour des pressions inférieures à 100 bars. L'adsorption d'hydrogène sur ces matériaux dans ces conditions se compare notamment à celle obtenue sur des charbons activés. La modélisation de l'adsorption a également été réalisée dans des conditions cryogéniques à l'aide du modèle de Dubinin-Astakhov sous une forme adaptée pour l'adsorption supercritique. Les enthalpies d'adsorption calculées à partir de ce modèle varient sous les 6 kJ/mole et sont donc consistantes avec des processus de physisorption. L'applicabilité du modèle de Dubinin-Astakhov suggère que l'adsorption d'hydrogène puisse être représentée par un processus de remplissage des pores par un pseudo-liquide.

Ces travaux s'inscrivent dans un contexte où la capacité d'adsorption réelle des nanostructures de carbone est sujette à la controverse. En conséquence, l'approche expérimentale adoptée se distingue par les différentes démarches mises de l'avant pour l'obtention de mesures fiables sur des échantillons de faibles masses ainsi que par son caractère comparatif. Ces démarches incluent le développement, l'étalonnage et la contre-vérification de systèmes de mesures volumétriques et gravimétriques sensibles au microgramme. Ces systèmes sont de plus adaptés au dégazage sous vide et à haute température des échantillons. La mise au point d'un système de contrôle de température sur un petit volume pour des mesures à hautes pressions et basses températures constitue

également un aspect original de ces travaux. De plus, d'un point de vue davantage théorique, cette thèse se caractérise par la modélisation de l'adsorption supercritique d'hydrogène sur différents matériaux et la dérivation d'une expression pour l'enthalpie d'adsorption indépendante de la température à l'aide du modèle de Dubinin-Astakhov.

Remerciements

Je tiens à remercier sincèrement le professeur Richard Chahine, mon directeur de thèse, pour ses inestimables conseils ainsi que son appui constant durant toutes ces années. Je tiens également à exprimer ma gratitude à Alain Tessier, Daniel Cossement et Pierre Bénard avec qui j'ai eu la chance de travailler et d'apprendre de leur vaste expérience. Je remercie également Lyubov Lafi, Pascal Larouche, Marie-Hélène Bégin et Robert Drolet pour leur précieuse aide dans la réalisation de ces recherches. Un grand merci également au professeur Tapan K. Bose pour m'avoir offert la chance d'entreprendre des recherches à l'IRH et à Lucie Bellemare pour son dévouement envers les étudiants. Je dédie cette thèse à mes parents pour leur inconditionnel appui dans tous mes projets ainsi qu'à mes amis.

Table des matières

Résumé	i
Remerciements	iii
Table des matières	iv
Liste des figures	vi
Liste des tableaux	vii
1) Introduction	1
1.1) Problématique	2
1.2) Buts du projet	3
2) Bases Théoriques	3
2.1) Le stockage par adsorption	3
2.1.1) La physisorption (adsorption physique)	4
2.1.2) La chimisorption (adsorption chimique)	5
2.1.3) Modèle de Dubinin-Astakhov	6
2.1.4) L'enthalpie d'adsorption	7
2.2) Adsorbants microporeux nano-structurés	8
2.2.1) Les nanotubes de carbone	8
2.2.2) Structures métallo-organiques microporeuses	10
3) Revue de la littérature	12
3.1) Études de l'adsorption d'hydrogène dans les SWNTs	12
3.2) Études de l'adsorption d'hydrogène dans les MOFs	17
4) Méthodes expérimentales	18
4.1) Méthodes gravimétriques	18
4.1.1) Mesure gravimétrique basse pression (0-1) bar	19
4.1.2) Mesure gravimétrique haute pression (0-100) bars	22
4.2) Méthodes volumétriques	26
4.2.1) Mesure volumétrique basse pression (0-1) bar	26
4.2.2) Mesure volumétrique haute pression (0-100) bars	29
4.3) Mesure des surfaces spécifiques	34
4.4) Expériences de diffraction des rayons X	35
4.5) Expériences de spectroscopie infrarouge et de thermogravimétrie	35
5) Préparation des échantillons	36
5.1) SWNTs produits par croissance catalytique en phase gazeuse	36
5.2) SWNTs produits par décharge d'arc	36
5.3) SWNTs produits par ablation au laser	37
5.4) Traitements chimique des SWNTs	37
5.5) Synthèse du MOF-5	39
5.6) Synthèse des MIL-53	39
5.7) Traitements thermiques des échantillons	39
6) Résultats	41
6.1) Résultats publiés	41
6.1.1) Mesures d'adsorption gravimétrique à 295 K et 1 bar	41
6.1.2) Mesures d'étalonnage des systèmes volumétrique et gravimétrique (0-1) bar à température pièce	41

6.1.3) Mesures d'adsorption volumétriques dans les plages (77-300) K et (0-50) bars	42
6.1.4) Articles.....	43
6.2) Résultats complémentaires	63
6.2.1) Mesures d'adsorption gravimétriques à 1 bar et 295 K	63
6.2.2) Mesures d'adsorption gravimétriques à haute pression.....	64
6.2.3) Analyse des mesures de déplacement d'hélium	67
6.2.4) Mesures d'adsorption volumétriques à haute pression.....	68
6.2.5) Mesures de contre-vérification des systèmes (0-100) bars.....	71
6.2.6) Mesures de diffraction des rayons X sur des SWNTs-Ti	73
7) Discussion et conclusions.....	74
Annexe A - Théorie de fonctionnement d'une microbalance Cahn	77
Annexe B - Changements apportés au système gravimétrique (0-1) bar	78
Annexe C - L'adsorption en excès.....	81
Annexe D - Étalonnage du contrôleur de débit massique.....	83
Annexe E - Simulation du gradient sur la ligne de gaz à l'aide de Femlab.....	84
Annexe F - Méthode de calcul d'adsorption par expansions successives	86
Annexe G - Mesure des différents volumes constituant la cellule de mesure	88
Références.....	89

Liste des figures

Figure 1 Comparaison de la densité de gaz en fonction de la pression entre un système stockant par adsorption et un système stockant par compression.....	4
Figure 2 Faisceaux de nanotubes de carbone purifiés à l'IRH.	10
Figure 3 Illustration d'une structure métallo-organique microporeuse MOF-5.	11
Figure 4 Système gravimétrique (0-1) bar composé d'une microbalance Cahn placée dans une cloche à vide munie d'une pompe à diffusion.	21
Figure 5 Adsorption à 1 bar et 295 K en fonction du temps sur CNT Ti-HNO ₃	22
Figure 6 Mesure de l'adsorption en excès à l'aide de la méthode gravimétrique.....	23
Figure 7 Schéma du système gravimétrique (0-100) bars.....	24
Figure 8 Détails du réacteur de pesée du système gravimétrique (0-100) bars	25
Figure 9 Les réacteurs de pesée utilisés avec le système gravimétrique (0-100) bars.....	25
Figure 10 Schéma du montage volumétrique (0-1) bar.	28
Figure 11 Détails du porte-échantillon du système volumétrique (0-1) bar.	28
Figure 12 Schéma du système volumétrique (0-100) bars.....	31
Figure 13 Interface Labview pour l'acquisition de pression sur la jauge Paroscientific. ...	31
Figure 14 Schéma de la cellule de mesure du système volumétrique (0-100) bars avec cryostat pour températures dans la plage (77-295) K.	33
Figure 15 Tests à blanc à 77K montrant l'effet de la correction pour le gradient.	33
Figure 16 Échantillon de SWNTs avant purification.....	38
Figure 17 Échantillon de SWNTs après purification.	38
Figure 18 Effet de la chaleur sur des groupes fonctionnels présents sur les SWNTs.....	40
Figure 19 Mesures d'absorption d'hydrogène sur Pd à l'aide du système gravimétrique (0-100) bars.	64
Figure 20 Isotherme d'adsorption et de désorption sur un échantillon de SWNTs.	65
Figure 21 Isotherme d'adsorption et de désorption sur un échantillon de SWNTs incorporé au Ti-6Al-4V.	65
Figure 22 Isotherme d'adsorption et de désorption sur un échantillon de SWNTs testé précédemment dans un autre laboratoire.	66
Figure 23 Isotherme d'adsorption et de désorption sur un échantillon de SWNTs utilisé comme Round Robin.	66
Figure 24 Courbes déplacement d'hélium sur des SWNTs à 295 K.	67
Figure 25 Comparaison entre les mesures réalisées à 77 K par différents laboratoires sur l'échantillon de charbon activé IRH-33.....	68
Figure 26 Comparaison entre les mesures réalisées à 295 K par différents laboratoires sur l'échantillon de charbon activé IRH-33.....	69
Figure 27 Isothermes mesurées sur le MOF-5 dans la plage (77-295) K. Les courbes pleines sont obtenues par régression à l'aide du modèle de Langmuir.	70
Figure 28 Enthalpies d'adsorption de différents adsorbants en fonction du remplissage..	71
Figure 29 Isothermes à 295 K réalisées sur du charbon activé IRH-33 à l'aide des méthodes volumétrique et gravimétrique.	72
Figure 30 Isothermes à 77 K réalisées sur du charbon activé IRH-33 à l'aide des méthodes volumétrique et gravimétrique (tests préliminaires).....	72
Figure 31 Spectre de diffraction des rayons X sur un échantillon de SWNTs incorporé au Ti-6Al-4V.	73

Liste des tableaux

Tableau 1 Résultats d'adsorption sur différents échantillons incorporés de métaux	63
Tableau 2 Résultats d'adsorption sur différents échantillons non incorporés de métaux..	63

1) Introduction

À masse égale, le contenu énergétique de l'hydrogène représente trois fois celui du pétrole. Néanmoins, sur une base volumétrique, le contenu énergétique d'un litre d'hydrogène à 1 bar et 300 K demeure environ trois ordres de grandeur trop faible pour des applications pratiques¹. L'utilisation de l'hydrogène dans des applications mobiles nécessite donc un accroissement important de sa densité de stockage. De fait, selon le département de l'énergie des États-unis (DOE)² la densité d'hydrogène stocké devrait ultimement atteindre 81 kg/m³ et 9 % masse afin qu'une voiture à pile à combustible ait une autonomie comparable à celle d'une voiture à essence. La densité volumétrique, notamment, devra excéder celle de l'hydrogène liquide à pression et température standard (70.8 kg/m³). Parallèlement, le système de stockage devra pouvoir opérer sous des conditions de pression et de température (P, T) modérées afin d'être énergétiquement efficace.

Pour des raisons essentiellement de masse, volume et d'efficacité, les méthodes de stockage traditionnelles ne satisfont pas les critères exigés pour les applications mobiles^{3,4}. La liquéfaction offre des densités gravimétriques et volumétriques de stockage intéressantes, toutefois l'équivalent d'environ un tiers de l'énergie stockée est consommée par le processus de liquéfaction. La compression est maintenant possible jusqu'à 70 MPa ce qui correspond à environ 11 % masse de capacité gravimétrique. Néanmoins, la densité volumétrique de l'hydrogène compressé reste faible et l'approche ne pourra pas rencontrer les objectifs visés. En conséquence, un intérêt est maintenant porté vers le stockage en phase solide via des processus d'absorption ou d'adsorption. Le principal défi du stockage de l'hydrogène par adsorption réside dans la mise au point d'un matériau pouvant contenir et transférer de grandes quantités de gaz sous des conditions de pression et températures modérées. La température d'opération du système devrait être, à des fins d'efficacité, compatible avec celle des pertes thermiques d'une pile à combustible⁵ (c.-à-d. moins de 370 K). L'adsorption sur des adsorbants microporeux nano-structurés développés récemment semble une avenue prometteuse et suscite un grand intérêt. En outre, différents matériaux de carbone nano-structurés ont fait l'objet

d'études en ce sens. Des capacités d'adsorption spectaculaires ont été rapportées sur des nanofibres de carbone⁶ (atteignant 50% en masse). Toutefois, ces résultats n'ont pu être reproduits et des capacités modestes ont été mesurées depuis^{7,8,9}. D'un autre côté, l'adsorption de l'hydrogène sur des nanotubes de carbone¹⁰ et des structures métallo-organiques (MOFs) soulève encore de nombreuses questions de même que des difficultés, notamment en ce qui a trait à la méthode de mesure et la préparation des échantillons.

1.1) Problématique

Les mesures de stockage d'hydrogène sur les nanostructures de carbone rapportées dans la littérature varient entre moins de 0.1 % masse à plusieurs dizaines de % masse¹¹. Il apparaît donc difficile de conclure sur le réel potentiel de ces matériaux comme adsorbants et de comprendre la nature du processus d'adsorption. Il est admis que des différences entre les capacités d'adsorption rapportées dans la littérature proviennent en partie des faibles masses d'échantillons analysées^{12,13,14} et des différentes méthodes expérimentales^{15,16,17,18,19}. En particulier, les appareils de mesure volumétriques généralement utilisés ne possèdent pas la sensibilité requise pour tester ces matériaux communément disponibles en petites quantités. Des erreurs liées à la présence de contaminants ont également été rapportées dans le cas de mesures gravimétriques^{20,21}. En outre, dans le cas des SWNTs, une polémique notoire²² a été soulevée quant à l'influence de particules métalliques présentes dans certains échantillons. Un alliage de titane (Ti-6Al-4V) peut en effet se retrouver dans les échantillons suite à un traitement de sonification à l'aide d'une sonde faite de ce matériau. La présence de particules de Ti-6Al-4V favoriserait l'adsorption d'hydrogène sur les SWNTs. Le dégazage des échantillons²³ sous vide et à haute température (>600 K) semble également influencer sur les mesures d'adsorption en décomposant des groupes fonctionnels bloquant l'accès aux sites d'adsorption à l'intérieur des SWNTs. Les MOFs sont, comme les SWNTs, généralement disponibles en faibles quantités et leur étude requiert également des instruments sensibles.

1.2) Buts du projet

Le but de ce projet est l'étude de l'adsorption d'hydrogène sur des adsorbants nano-structurés à l'aide de systèmes spécialement adaptés aux mesures sur des échantillons de faibles masses nécessitant un dégazage in situ. La mise au point de systèmes de mesures contre-vérifiables dans différentes gammes de pressions et de températures repose donc au centre du projet. L'utilisation de ces systèmes pour des mesures d'adsorption sur des SWNTs et des MOFs doit donner un éclaircissement sur le potentiel de ces adsorbants pour le stockage de l'hydrogène. D'un autre côté, la caractérisation des échantillons et la modélisation sont également considérées dans l'étude de l'adsorption afin de mieux comprendre la nature des mécanismes d'adsorption.

2) Bases Théoriques

2.1) Le stockage par adsorption

L'adsorption est définie comme l'accumulation d'une substance dans le voisinage de la zone séparant deux phases^{46,24} (interfaces gaz-solide, gaz-liquide, solide-liquide ou liquide-liquide). L'adsorption solide-gaz, en particulier, accroît la densité gazeuse près de la surface du solide* du fait de forces attractives y augmentant le temps de séjour de l'adsorbat²⁵. La quantité de gaz adsorbé est donc généralement proportionnelle à la grandeur de la surface et dépend de la nature du solide de même que des conditions d'opération (P, T) du système²⁶. L'adsorption permet d'augmenter la densité de gaz au-delà de celle attendue par la loi des gaz réels (Figure 1). Un adsorbant convenable doit outrepasser les inconvénients liés à sa présence que sont la perte de volume ainsi que la masse et les coûts supplémentaires²⁷. On recherche généralement un adsorbant ayant une grande surface spécifique engendrant un grand volume microporeux; l'adsorption étant généralement proportionnelle à ces quantités^{28,29,30}. En fait, pour un solide poreux, l'interaction gaz-surface est maximisée pour des pores de dimension n'excédant pas quelques diamètres moléculaires¹⁰ dans lesquels la superposition des forces attractives accroît l'interaction gaz-surface (par contraste, le gaz se comprime davantage dans les *macropores* qu'il ne s'y adsorbe). Les matériaux microporeux, dont les pores ont des

* Le matériau formant la surface (solide) et la substance s'y adsorbant (gaz) sont qualifiés respectivement d'*adsorbant* et d'*adsorbat*.

dimensions inférieures à 2 nm^3 , sont donc des adsorbants fondamentalement intéressants. Par ailleurs, il convient également de distinguer la *chimisorption* et la *physisorption* selon la nature de l'interaction solide-gaz.

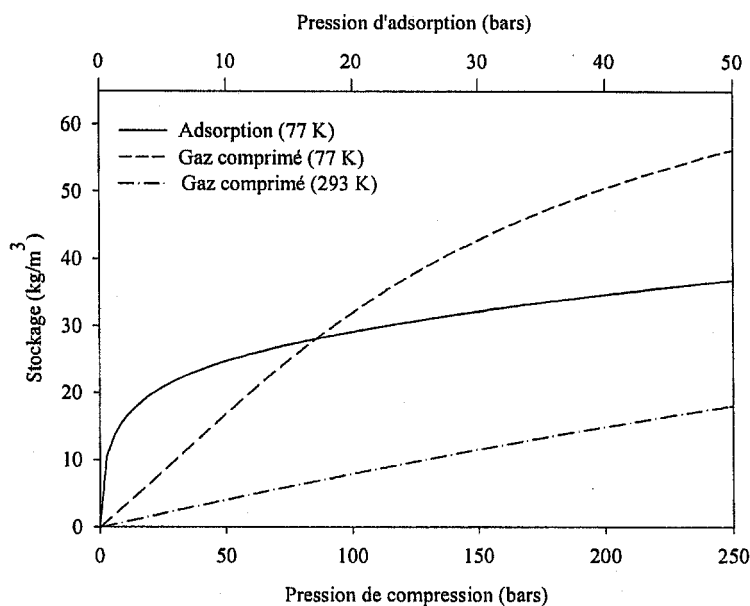


Figure 1 Comparaison de la densité de gaz en fonction de la pression entre un système stockant par adsorption et un système stockant par compression³². Le gain lié à la présence de l'adsorbant est maximisé à basse pression et température. Cela correspond à la situation où la surface de l'adsorbant est recouverte tandis que la phase gazeuse, loin de la surface, est de faible densité¹⁰.

2.1.1) La physisorption (adsorption physique)

L'interaction physique entre adsorbat et adsorbant implique l'équilibrage de forces de polarisation attractives de longues portées (c.-à-d. de *Van der Waals*), avec des forces répulsives de courte portée venant du recoupement des nuages électroniques³³. La physisorption implique un transfert de charge négligeable et peut être représentée par un potentiel de *Lennard-Jones* entre l'adsorbat et l'adsorbant³⁴ :

$$U_{i,j} = \varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (1)$$

où ε est la profondeur du minimum de potentiel, σ est la position du zéro d'énergie, r le rayon d'interaction. L'énergie potentielle d'une molécule comporte un minimum caractérisé par une distance d'environ un rayon moléculaire de l'adsorbat et une énergie variant entre (1-10) kJ/mole³⁵. L'usage de forces de Van der Waals dans la description de la physisorption doit son succès à son caractère fortement empirique³⁶. La similarité entre une couche adsorbée et la phase liquide ou solide de l'adsorbat se traduit par une énergie d'interaction avec le gaz avoisinant comparable à la chaleur latente de sublimation ou de vaporisation de l'adsorbat. Il s'en suit qu'une seule couche peut se former à température supercritique pour une pression donnée³⁵. En général, la physisorption est un processus rapide, non activé et réversible conservant l'intégrité des espèces en interaction.

2.1.2) La chimisorption (adsorption chimique)

La chimisorption est caractérisée par un transfert de charge entre l'adsorbat et la surface. Dans ce processus l'adsorbat et l'adsorbant forment généralement des liaisons covalentes ou ioniques de courtes portées modifiant³⁷ ou perturbant de manière significative³⁸, leurs structures électroniques. L'énergie impliquée dans la chimisorption se compare aux énergies des réactions chimiques. Par ailleurs, les liaisons formées sont, à la manière des autres liaisons chimiques, fortement directionnelles. Il en résulte l'adsorption sur des sites très spécifiques et une énergie d'interaction dépendante de la position et de l'orientation de l'adsorbat par rapport au substrat³³. En général, la chimisorption donne lieu à la formation d'une monocouche, nécessite une énergie d'activation et est irréversible. Notons qu'il peut exister un spectre plus ou moins continu d'interaction allant de la physisorption à la chimisorption³³. Le transfert de charge partiel est proposé comme mécanisme d'interaction entre l'hydrogène et des SWNTs³⁹. La chimisorption est parfois favorisée par un processus précurseur dit de *spillover*⁴⁰. Le *spillover* d'un métal vers du carbone consiste en l'adsorption dissociative de l'hydrogène sur le métal suivie de la diffusion des atomes vers le carbone⁴¹. Il a été observé sur différentes formes de carbone^{42,43,44}.

2.1.3) Modèle de Dubinin-Astakhov

L'adsorption a pour conséquence d'accroître la densité molaire dans l'espace avoisinant une surface au-delà de la densité attendue par la loi des gaz réels. La quantité de molécules supplémentaires n dans le volume correspondant, dite quantité adsorbée en excès, dépend de la nature de l'adsorbant et de l'adsorbat ainsi que de (P, T) . À température T constante, la quantité n exprimée en fonction de la pression P représente une isotherme d'adsorption⁴⁵:

$$n = f(P)_T \quad (2)$$

La fonction f peut être représentée selon différents modèles à l'aide de paramètres énergétiques ou structuraux⁴⁶ du système. La superposition des forces attractives dans les micropores pouvant mener à des forces capillaires, il a été proposé de modéliser l'isotherme d'adsorption dans des adsorbants microporeux par un modèle de remplissage des micropores par un liquide⁴⁷. Cette idée a été développée par Dubinin et Astakhov⁴⁸ dans un modèle maintenant communément utilisé dont la forme pour l'adsorption en excès⁴⁹ est :

$$w = w_0 \exp\left[-(A/E)^m\right] - w_g \quad (3)$$

La quantité w est le volume adsorbé, w_0 est le volume microporeux, E est une énergie caractéristique liée au potentiel moyen à l'intérieur d'un pore, m est un paramètre d'hétérogénéité structurale de l'adsorbant⁴⁷ (typiquement⁵⁰ entre 1 et 3) et w_g est le volume de gaz libre dans les pores. La quantité A est donnée par :

$$A = RT \ln(P_s / P) \quad (4)$$

La quantité A représente⁴⁵ le travail réalisé lors de la compression d'une mole de gaz (vapeur) d'une pression d'équilibre P à une pression de saturation P_s . Le modèle de Dubinin-Astakhov est habituellement utilisé dans les conditions sous-critiques de

l'adsorbat. Pour des mesures supercritiques, son application nécessite l'estimation de pseudo-vapeurs de saturation P_s . Diverses méthodes existent à cette fin dont celle proposée par Amankwah et Schwarz⁴⁷ consistant à relier P_s aux variables (P, T) critiques de l'adsorbat et à un paramètre γ propre au système solide-gaz étudié tel que :

$$P_s = (T/T_c)^\gamma P_c \quad (5)$$

Le paramètre γ est obtenu par ajustement afin d'obtenir des courbes caractéristiques, exprimant w en fonction de A , invariantes en température. La connaissance de γ (et donc P_s) permet alors le calcul des autres paramètres de l'équation de Dubinin-Astakhov par régression à deux variables sur les isothermes mesurées.

2.1.4) L'enthalpie d'adsorption

L'enthalpie d'adsorption[†] ΔH représente la quantité de chaleur dégagée lors de l'adsorption d'une molécule. Elle reflète la grandeur des interactions solide-gaz et gaz-gaz, et est liée, dans le cas d'un adsorbant microporeux, à la dimension et la géométrie des pores⁵¹. Par ailleurs, elle influence la dépendance en température de l'adsorption ainsi que l'énergie requise pour la régénération de l'adsorbant⁵². L'enthalpie d'adsorption revêt donc un intérêt à la fois fondamental et pratique. Elle peut se calculer à partir d'isothermes, par exemple en utilisant l'expression:

$$\Delta H \cong \left[R \frac{\partial \ln(P)}{\partial (1/T)} \right]_w \quad (6)$$

où P , T et R désignent respectivement la pression, la température et la constante des gaz. Cette relation, de la forme *Clausius-Clapeyron*, témoigne de la similitude de l'équilibre entre les phases gazeuses et adsorbées avec celui des phases vapeurs et liquides d'une

[†] Quantité correspondant, en valeur absolue, à la chaleur isostérique d'adsorption souvent dénotée par q_{st} .

substance⁵³. La relation 6 en conjonction avec les équations 3-5 permet de dériver une expression particulière pour ΔH :

$$\Delta H = E \ln \left(\frac{w_0}{w} \right)^{1/m} + \gamma RT \quad (7)$$

Le paramètre γ apparaît ici comme la contribution de l'énergie interne de l'adsorbat à l'enthalpie d'adsorption⁴⁵. Cette expression exprime explicitement la dépendance de ΔH sur la température sans recourir à d'hypothèse sur les degrés de liberté de l'adsorbat, un résultat intéressant présenté dans un article de cette thèse (section 6.1.3).

2.2) Adsorbants microporeux nano-structurés

Les matériaux dits nano-structurés sont synthétisés avec un certain contrôle des caractéristiques structurales jusqu'à l'échelle nanométrique⁵⁴. À cette échelle, les propriétés macroscopiques de la matière laissent place à de nouvelles propriétés en raison d'un nombre d'atomes en surface devenant non négligeable relativement à ceux en volume⁵⁴. Des changements dramatiques peuvent alors survenir dans les structures atomiques, les forces de liaison et les cinétiques de réaction notamment³. Les nanotubes de carbone à simple paroi et les structures métal-organiques étudiés ici sont des matériaux nano-structurés caractérisés par de grandes surfaces spécifiques et la présence de micropores.

2.2.1) Les nanotubes de carbone

Les nanotubes de carbone à simple paroi ou SWNTs (*single-walled carbon nanotubes*) peuvent être visualisés⁵⁵ comme l'enroulement d'une feuille de graphite jusqu'à ce que les extrémités coïncident parfaitement[‡]. Ils peuvent comporter des diamètres allant de 0.671 nm jusqu'à plusieurs nm et des longueurs pouvant atteindre la centaine de μm . Le rapport de l'ordre de $\sim 10^4$ entre leur rayon et leur longueur leur confère un caractère quasi unidimensionnel⁵⁶. En raison de forces de cohésion de type

[‡] Un déplacement hélicoïdal du réseau lors de l'enroulement mène à la formation de nanotubes de différentes chiralités. Les vecteurs du réseau de Bravais d'un enroulement cylindrique d'un plan de graphite sont définis par des vecteurs primitifs du réseau et d'une paire d'indices entiers (n, m) . L'enroulement suivant les indices $(n, 0)$ est qualifié de *zigzag*, ceux d'indices (n, n) de *armchair* et les autres (n, m) de *chiral*.

Van der Waals, les SWNTs tendent à s'auto-organiser durant la synthèse en faisceaux pouvant contenir des centaines de nanotubes alignés et espacés⁵⁷ d'environ 3.2 Å. Les atomes de carbone des nanotubes démontrent un caractère principalement sp^2 , propre aux structures de carbone planaires, auquel se combine un caractère faiblement sp^3 introduit par la courbure de la structure⁵⁸. Du fait de leur capacité à adopter une structure bidimensionnelle, les atomes de carbone sont individuellement exposés à l'environnement⁵⁹ avec lequel ils peuvent interagir. On qualifie de nanotubes à multiples parois (MWNTs) des nanotubes imbriqués concentriquement les uns dans les autres. Les nanotubes de carbone sont synthétisés par des méthodes catalytiques à haute température brièvement décrites à la section 5. L'intérêt des SWNTs comme adsorbant repose principalement sur les caractéristiques suivantes^{10,60}:

- Possibilité d'une distribution relativement uniforme de micropores générant une grande surface spécifique.
- Une conductivité thermique élevée favorisant l'évacuation de l'énergie thermique cédée au matériau par les molécules s'y adsorbant.
- Une surface de nature graphitique de caractère spécialement attractif.
- Une disposition en faisceaux favorisant la diffusion de l'hydrogène dans les structures internes.

Les nanotubes démontreraient une réactivité accrue comparativement aux autres formes de carbone en raison de l'influence de la courbure sur les modes d'hybridation des orbitales du carbone. Un grand rayon de courbure⁶¹ mène à une hybridation se rapprochant du type sp^2 pur tandis qu'un faible rayon de courbure mène à des orbitales de type sp^3 . L'interaction entre l'hydrogène en régime d'hybridation sp^2 pur reste faiblement énergétique comme c'est le cas avec le graphite ($E \sim 4.2$ kJ/mole). D'un autre côté, l'interaction de l'hydrogène en régime proche de sp^3 sur un nanotube de très faible rayon peut mener à l'hydrogénation de ce dernier⁶¹. D'une autre manière, la courbure des SWNTs rapproche les atomes de carbone voisins menant ainsi à l'interaction d'un nombre accru d'atomes de carbone avec l'adsorbat et à une énergie d'interaction renforcée. Une photographie au microscope électronique montre des faisceaux de SWNTs

(Figure 2). L'adsorption sur des MWNTs, dont l'espacement entre les couches concentriques est ~ 0.3355 nm, n'est pas favorisée puisque des liens C-C devraient être étirés pour laisser place à l'adsorbat. La partie creuse centrale des MWNTs pourrait être efficace mais sa fraction volumique demeure petite comparativement aux SWNTs⁵.

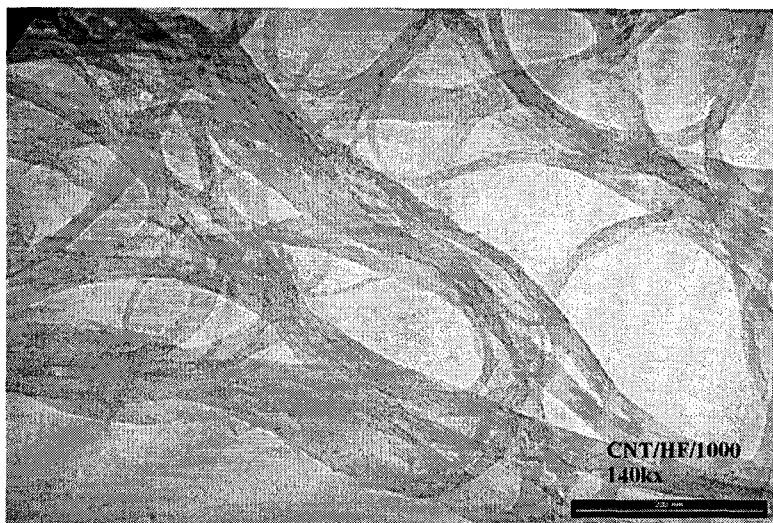


Figure 2 Faisceaux de nanotubes de carbone purifiés à l'IRH.

2.2.2) Structures métallo-organiques microporeuses

Les structures métallo-organiques ou MOFs (*metal-organic-frameworks*), représentent une famille relativement nouvelle de matériaux microporeux⁶². Ils sont formés par un réseau d'ions de métaux de transition liés par des ponts de ligands autres que l'oxygène⁶³. Ces matériaux ont une structure périodique dans laquelle se trouvent des espaces vides pouvant accueillir des molécules d'adsorbat. Le MOF-5 notamment (Figure 3), une structure à base de zinc, comprend des pores cubiques d'environ 13 Å de largeur⁶⁴. Des surfaces spécifiques de l'ordre de plusieurs milliers de mètres carrés par gramme¹⁹ mesurées sur des MOFs en font des matériaux prometteurs pour l'adsorption de gaz. Les MOFs représentent les plus légers matériaux cristallins connus avec des densités atteignant des valeurs aussi faibles que 0.21 g/cc⁶⁵. Les tests à l'azote liquide à 1 bar et 77 K, ont montré que tous les MOFs poreux connus jusqu'à date sont microporeux avec des pores de dimensions inférieures à 2 nm¹⁹. Un des avantages des MOFs est la présence dans leur structure de segments de graphite isolés contribuant à accroître la surface

spécifique⁶⁶. Parmi les unités organiques représentant des segments de graphite, on retrouve des phénylène, des terphénylène et des benzene-1,3,5-triphénylène¹⁹, c'est-à-dire des unités cycliques de différentes terminaisons et configurations. Du fait de la nature graphitique de ces segments, il semble plausible que les MOFs se comportent de manière semblable aux charbons activés en présence d'hydrogène⁶⁷. D'un autre côté, en raison de la présence intrinsèque de métaux dans les MOFs, ces derniers pourraient interagir davantage avec l'hydrogène que les matériaux carbonés habituels mais moins que les métaux formant des hydrures⁶⁸. Il existe différentes variétés de MOFs; le MOF-5 ainsi que des échantillons à base d'aluminium et de chrome qualifiés de MIL (*Matériaux de l'Institut Lavoisier*), sont étudiés dans cette thèse.

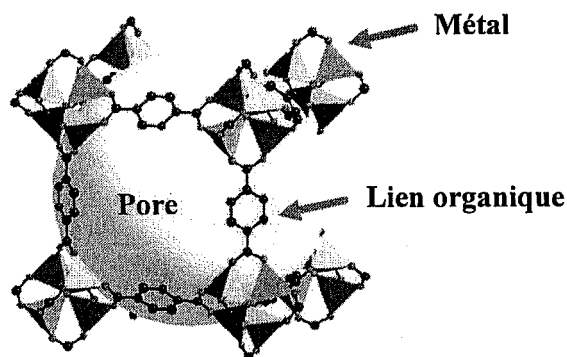


Figure 3 Illustration d'une structure métallo-organique microporeuse MOF-5 (d'après Rosi et al.⁹⁷).

3) Revue de la littérature

3.1) Études de l'adsorption d'hydrogène dans les SWNTs

Les premières expériences d'adsorption d'hydrogène sur des SWNTs ont été réalisées par Dillon et al.⁶⁹ en 1997. Des mesures de désorption programmée en température (TPD) ont permis de déduire une adsorption de l'ordre de (5-10) % sur les SWNTs dans les conditions ambiantes. Les mesures ont toutefois porté sur des suies contenant une faible proportion de SWNTs. Une énergie d'activation pour la désorption de 19.6 kJ/mole, une valeur représentant cinq fois celle du graphite, a également été rapportée. Des mesures de spectroscopie infrarouge n'ont pas révélé la formation de liens C-H lors de l'exposition à l'hydrogène. La coupe et l'ouverture des tubes par sonification en solution de HNO₃ favoriseraient grandement l'adsorption. La coupe incorpore dans les échantillons des particules d'alliage Ti-6Al-4V (90 % masse Ti, 6 % masse Al, 4 % masse V) de quelques nanomètres à plusieurs microns de dimension. Ces particules provenant de la décomposition de la sonde favoriseraient l'adsorption d'hydrogène. Plus récemment, l'usage d'un nouveau laser pour la synthèse a mené à des capacités d'adsorption d'hydrogène plus faibles variant entre (2 et 5) % masse. Cette différence serait liée à la synthèse de SWNTs ayant différentes propriétés de conduction. Les échantillons semi-conducteurs seraient de meilleurs adsorbants⁷⁰. Selon eux, l'adsorption sur les nanotubes à température ambiante est grandement accrue suivant un chauffage des échantillons sous vide (10^{-7} Torr) et haute température (~900 K). Les conclusions de cette équipe sont appuyées par de nombreuses publications.

Hirscher et al.⁷¹ ont réalisé des expériences analogues à Dillon et al.. Des SWNTs ont été mis en suspension dans une solution de HNO₃ et sonifiés à l'aide d'une sonde en Ti-6Al-4V. L'adsorption a été mesurée par méthode TDS (Thermal Desorption Spectroscopy) à 0.08 MPa et température pièce suivant un prétraitement in situ sous vide et haute température. Des capacités de stockage d'hydrogène variant entre (0.04 et 1.47) % masse ont ainsi été mesurées. Des mesures complémentaires ont toutefois permis d'observer un accroissement du contenu en titane et de la quantité d'hydrogène (deutérium) stocké avec le temps de sonification. Des mesures comparatives avec des échantillons sonifiés avec une sonde en acier inoxydable ont montré qu'il n'y

pas d'hydrogène stocké dans ce cas. En mesurant une capacité d'absorption de 3.5 % masse à 0.08 MPa et température pièce sur le Ti-6Al-4V pur, ils concluent alors que cet alliage est responsable seul de l'adsorption observée. Les résultats de cette équipe et ceux de Dillon et al. ont suscité une polémique²². Plus récemment des mesures à 1 atm et température pièce ont montré des adsorptions d'environ 1% masse ou moins^{72,73}.

De nombreuses études ont été menées à la température pièce et haute pression. Ainsi, Liu et al.⁷⁴ ont mesuré une capacité d'adsorption d'hydrogène de 4.2 % masse à température ambiante et 10 MPa sur des SWNTs. De plus, 78.3 % de l'hydrogène a désorbé à la pression atmosphérique et température ambiante ; la quantité résiduelle nécessiterait un apport de chaleur pour désorber. Des résultats comparables ont été rapportés plus récemment par ces auteurs⁷⁵. Des résultats plus modestes, de l'ordre de (0.1 à 1) % masse, à température pièce et des pressions variant entre (30 et 100) atm ont cependant été obtenus par d'autres équipes^{12,17,76,77,78,79,80}. L'adsorption serait un processus de nature physique dans ces conditions^{76,77}. Un potentiel d'adsorption d'environ 20.3 kJ/mole prévalant dans les régions inter-tubes induirait de la physisorption⁷⁶; ce potentiel est environ 2.3 fois plus grand que celui à l'intérieur des tubes, ce dernier étant assumé égal à 8.7 kJ/mole. Il a été signalé que l'adsorption n'est pas corrélée à la surface spécifique ou au volume poreux des SWNTs¹². Dans ce dernier cas, la taille relativement grande des molécules d'azote empêcherait ce gaz d'accéder à tous les sites disponibles. Des mesures réalisées sur différents matériaux graphitiques incluant charbons activés, nanofibres et SWNTs ont montré des adsorptions comparables et sous les 0.1 % masse⁷⁸. Dans certains cas, des adsorptions sur des SWNTs inférieures à celles mesurées sur les charbons activés ont été observées¹².

Des mesures à très haute pression à température ambiante ont montré une adsorption maximale de 0.9 % masse au dessus de 200 atm⁸¹. Dans ce cas, des mesures de résistance in situ n'ont pas révélé d'expansion des faisceaux de SWNTs à haute pression⁸¹, une observation contraire à celle de Ye et al. (référence 82). Les SWNTs se compactent plutôt sous l'action de la pression ce qui accroît légèrement leur conductivité. Une capacité de stockage de 0.43 % masse à 8 MPa sur un échantillon de SWNTs

HiPco™ a été mesurée⁷⁷. L'absence de saut brusque à une pression donnée tel qu'il est souvent observé lors de la formation d'un hydrure métallique, suggère un mécanisme de physisorption plutôt que de chimisorption⁷⁷. Des auteurs remettent aussi en question des résultats publiés (référence 83) où des fuites semblent la cause d'erreurs de mesures⁷⁸.

De plus grandes adsorptions ont été mesurées sur des SWNTs dans des conditions cryogéniques. Des adsorptions variant entre (0.5 et 8) % masse ont été mesurées à 77 K pour des pressions de (1 à 40) atm^{17,72,73,80,82,84,85,86}. Il a été observé que des traitements des échantillons à l'acide nitrique contribuent à accroître l'adsorption^{17,84}. Ces traitements augmenteraient la surface du volume microporeux de même que le nombre de sites de forte interaction, potentiellement des sites internes et interstitiels dégagés par le traitement¹⁷. La surface de l'échantillon traité à l'acide nitrique (710 m²/g) demeurant loin de la valeur théorique maximale du graphite (2630 m²/g), on suggère d'augmenter la surface pour améliorer l'adsorption¹⁷. Similairement, les traitements à l'acide nitrique augmenteraient l'adsorption en favorisant l'accès de l'hydrogène à l'intérieur des nanotubes⁸⁴. De plus, la corrugation de la surface découlant de ces traitements augmenterait l'énergie d'interaction avec l'hydrogène et expliquerait une forte adsorption à faible pression (6 % masse sur des SWNTs à 77 K et 0.2 MPa)⁸⁴. Une chaleur isostérique d'adsorption de 12 kJ/mole a été mesurée sur ces SWNTs, une valeur notablement supérieure à celle associée au graphite (~4 kJ/mole)⁸⁴. À titre de comparaison, des valeurs dans une plage d'environ (4.8-7.74) kJ/mole ont été rapportées pour des SWNTs et autres nanostructures de carbone^{73,85}. Ces valeurs sont donc toutes substantiellement inférieures à celle de 19.6 kJ/mole citée précédemment. On a remarqué une proportionnalité entre les adsorptions mesurées et les surfaces spécifiques dans plusieurs cas^{82,85,87}. Dans un cas contraire⁸⁸, on suppose encore un effet lié à la grande taille des molécules d'azote. Les tubes se sépareraient à haute pression permettant l'adsorption sur des surfaces nouvellement exposées⁸². La surface BET constituerait une mesure de la surface externe des faisceaux et non de la surface totale des tubes individuels⁸².

Des mesures de diffusion inélastique des neutrons ont révélé que la morphologie des matériaux a très peu d'effet sur la position du pic de rotation de l'hydrogène

adsorbé⁸⁵. Les liaisons responsables de l'adsorption d'hydrogène seraient donc comparables sur les différents matériaux carbonés. Des calculs de DFT ont montré que la liaison moléculaire de l'hydrogène avec un lien aromatique C-C du graphite est indépendante de la morphologie loin de la liaison⁸⁵. Les différents échantillons carbonés adsorberaient donc l'hydrogène moléculaire en raison de leur nature graphitique et non de leurs morphologies particulières. Similairement, des densités surfaciques de molécules d'hydrogène comparables ont été observées sur des SWNTs et un matériau graphitique brut⁷². L'hydrogène serait donc adsorbé de manière semblable sur les deux échantillons et la quantité adsorbée dépendrait en première approximation de la grandeur de la surface spécifique. Cette similitude entre matériaux graphitiques et SWNTs a également été observée lors d'expériences de désorption dans la plage (100-800) K⁸⁶.

Diverses études théoriques de l'adsorption d'hydrogène sur des SWNTs ont été réalisées. Les résultats obtenus dans la majorité des cas montrent, comme les résultats expérimentaux, des adsorptions substantielles à 77 K et des valeurs beaucoup plus modestes dans les conditions ambiantes. Il apparaît que les effets quantiques deviennent importants dans des conditions cryogéniques^{89,115} et dans les sites interstitiels⁵⁷. D'autre part, la présence de trous dans les tubes causés par l'oxydation contribue à accroître le stockage gravimétrique d'hydrogène; les cavités internes des nanotubes, ne contenant normalement qu'une fraction de l'hydrogène stocké, participeraient alors effectivement à l'adsorption⁹⁰. La réduction de masse de la matrice de carbone due à l'oxydation favorise aussi le stockage gravimétrique⁹⁰. Des comparaisons ont été faites entre des SWNTs et des pores en fentes. On a ainsi démontré que malgré un potentiel accru dans un pore cylindrique, les SWNTs adsorberaient moins d'hydrogène à (77 et 298) K en raison d'une perte de surface externe accessible due à leur disposition compacte à l'intérieur d'un faisceau⁵⁷. Une réduction de surface effective liée à la distance d'interaction séparant les molécules adsorbées et la surface est également en cause⁵⁷. Par ailleurs, en comparant des simulations réalisées sur des nanotubes isolés et en faisceaux, il a été observé que l'adsorption dans le premier cas est supérieure⁹¹. Pour la physisorption à température pièce, la géométrie optimale est un pore en fente consistant en deux plaquettes de graphite séparées par une distance correspondant approximativement à deux fois le diamètre d'une

molécule d'hydrogène⁹². Seulement pour de faibles densités gazeuses la géométrie cylindrique surpasse les pores en fentes, et ce, en raison de forces capillaires⁹². Il apparaît que l'adsorption à l'intérieur des tubes dépend davantage du diamètre des nanotubes lorsque la température décroît⁹¹. D'un autre côté, des comparaisons avec d'autres nanostructures de carbone, ne montrent pas que les SWNTs seraient des adsorbants supérieurs en terme d'énergie de liaison ou de cinétique d'adsorption/désorption⁹³. Parallèlement, on mentionne que des capacités aussi grandes que 14 % masse peuvent être atteintes sur des SWNTs⁹⁴. L'adsorption maximale est dans ce cas limitée par les forces répulsives entre molécules d'hydrogène et entre les molécules d'hydrogène et les parois du tube; le stockage d'une quantité excessive d'hydrogène résulterait dans le bris des parois des tubes⁹⁴.

La possibilité que l'hydrogène puisse se s'adsorber chimiquement a également été considérée dans plusieurs cas. Il a été trouvé que les capacités de sorption de l'ordre de (5 à 10) % masse sur des SWNTs ne peuvent être expliquées qu'en supposant un degré de chimisorption ainsi que de la physisorption dans les interstices des nanotubes⁹⁵. De cette façon, des résultats théoriques concordant avec ceux de Dillon et al. peuvent être obtenus. Néanmoins, l'existence d'une telle interaction avec les nanotubes demeure hypothétique⁹⁵. La chimisorption mènerait à une valeur théorique maximale de 7.7 % masse⁹³. Une telle capacité serait toutefois difficile à utiliser en pratique en raison d'une lente cinétique⁹³. Des défauts aux extrémités ouvertes des tubes, aux vacances ainsi que sur des sites interstitiels entre le graphite et les nanotubes seraient des sites préférentiels pour la chimisorption⁹⁰. La présence d'hydrogène atomique sur les nanotubes réduirait toutefois légèrement la physisorption subséquente sur toute la plage (P, T)⁹⁰. D'autre part, des mesures d'absorption d'infrarouge sur des SWNTs ont montré qu'aucune liaison C-H n'est formée durant l'adsorption⁹⁶, ce qui met en doute l'hypothèse de la chimisorption pure. Aussi, des enthalpies d'adsorption variant entre (3.6-9) kJ/mole ont été mesurées^{89,90,57}, soit des valeurs consistantes avec de la physisorption.

3.2) Études de l'adsorption d'hydrogène dans les MOFs

Les mesures d'adsorption d'hydrogène sur du MOF-5 ont montré que ces matériaux peuvent stocker des quantités substantielles dans des conditions cryogéniques. Des capacités maximales variant entre (4.3 et 4.5) % masse à 77 K ont été mesurées pour des pressions atmosphériques ou modérément élevées de (10-15) atm^{67,97}. Des mesures de diffusion inélastique de neutrons sur du MOF-5 ont montré que les unités organiques sont des sites d'adsorption importants pour l'hydrogène moléculaire⁹⁸. De plus, la longueur de ces derniers influencerait sur l'adsorption^{97,67}. De manière qualitative, l'adsorption maximale est proportionnelle au nombre de cycles organiques⁹⁸. L'exposition à l'air de l'échantillon se traduit par une décomposition de l'échantillon et une réduction dramatique de sa capacité de stockage⁹⁹. Des surfaces spécifiques de (3080 et 3362) m²/g ont été rapportées pour le MOF-5^{67,98} excédant de façon significative la valeur théorique pour le graphite (~2600 m²/g). Par ailleurs, en examinant les surfaces spécifiques, on constate une absence de corrélation entre celles-ci et l'adsorption d'hydrogène⁹⁸. À température pièce, l'adsorption croît linéairement avec la pression et atteint 1 % masse à 20 bars⁹⁷. En outre, l'adsorption à température pièce pourrait atteindre celle obtenue à 77 K seulement en augmentant la pression⁹⁷. Des chaleurs d'adsorption variant entre (3.8-4.1) kJ/mole ont été mesurées^{67,100}. L'adsorption sur les MOFs serait un processus de nature physique^{99,98} et réversible par abaissement de la pression⁹⁷.

L'adsorption et la désorption de l'hydrogène sur du métal-benzenedicarboxylate à base de chrome ou d'aluminium dénommé MIL ont également été mesurées¹⁰¹. L'échantillon à base de chrome, Cr(OH)BDC, a adsorbé 3.1 % masse à 77 K et 1.6 MPa dont 1.8 % masse se désorbant réversiblement par abaissement de la pression à 0.01 MPa. Dans les mêmes conditions, l'échantillon à base d'aluminium, Al(OH)BDC, a adsorbé 3.8 % masse dont 2.2 % masse réversible. À température ambiante, des mesures d'adsorption n'ont pas révélé des capacités de stockage significatives. Dans le cas de l'échantillon Cr(OH)BDC, 90% de la capacité d'adsorption est atteinte après moins d'une minute d'exposition à l'hydrogène à 1.5 MPa.

4) Méthodes expérimentales

L'adsorption solide-gaz peut être représentée comme un transfert de masse de la phase libre (gazeuse) vers la phase liée (solide). Des méthodes basées sur la mesure des densités ou des masses correspondantes permettent donc de quantifier l'adsorption. Les méthodes volumétrique et gravimétrique utilisées comportent des sources d'erreurs différentes et se prêtent donc bien à la contre-vérification des mesures. Les méthodes et les systèmes de mesures mis au point sont ici présentés.

4.1) Méthodes gravimétriques

La méthode gravimétrique consiste à extraire, d'une mesure de masse de l'adsorbant en fonction de la pression, la quantité de gaz adsorbé, et ce, à l'aide d'une microbalance[§]. La mesure gravimétrique étant indépendante du volume de la phase gazeuse, la microbalance peut donc être avantageusement placée dans un système de grande dimension favorisant l'obtention d'un vide poussé. En outre, la méthode gravimétrique demeure très sensible et procure une mesure directe de la masse de l'échantillon minimisant ainsi la propagation des erreurs. Un inconvénient de cette méthode est sa vulnérabilité à l'adsorption préférentielle de contaminants pouvant entraîner une surestimation de l'adsorption. En particulier, à basse température, l'échantillon peut se comporter comme un getter pour les molécules dont le point de condensation est supérieur à la température du système¹⁰². Hors de l'équilibre thermique, la mesure gravimétrique est également sensible aux mouvements des molécules, dont la convection et les forces thermomoléculaires^{103,104}. Il convient donc de réaliser les mesures après des temps d'équilibre assez longs (heures). La sensibilité de la microbalance rend la méthode gravimétrique vulnérable à de minimes perturbations¹⁰⁴ et il est donc primordial d'assurer des conditions d'équilibre thermique et mécanique durant la mesure. La pression augmentant, la force exercée par la masse de fluide déplacée par l'échantillon affecte graduellement la mesure, il faut alors discriminer la masse adsorbée et la poussée d'Archimède à l'aide de méthodes appropriées. Des méthodes par tarage symétrique et par déplacement d'hélium sont ici utilisées.

[§] Le fonctionnement des microbalances utilisées est expliqué à l'annexe A.

4.1.1) Mesure gravimétrique basse pression (0-1) bar

(Méthode par tarage symétrique)

4.1.1.1) Description de la méthode

Lorsqu'un échantillon est exposé à un gaz adsorbant, sa masse apparente varie en fonction de l'adsorption et de la force exercée par la masse de gaz déplacé par le volume occupé par l'échantillon (poussée d'Archimède). La variation apparente de masse Δm suite à l'exposition à l'hydrogène prend ainsi la forme :

$$\Delta m = \Delta m_a - \Delta m_p \quad (8)$$

où Δm_a est la masse de gaz adsorbé et Δm_p la variation de masse liée à la poussée d'Archimède. Pour une microbalance à fléau symétrique, la quantité Δm_p est¹⁰⁵ :

$$\Delta m_p = \Delta \rho_g \left(\frac{m_e}{\rho_e} - \frac{m_i}{\rho_i} \right) \quad (9)$$

Où m_e et m_i représentent les masses des échantillons et contrepoids (tare) respectivement, et $\Delta \rho_g = \rho_f - \rho_i$ représente la variation de densité gazeuse lors du remplissage. La quantité Δm_p s'annule donc en tarant l'adsorbant à l'aide d'un contrepoids inerte de masse et de densité adéquates. Conséquemment, la variation de masse apparente Δm devient dans ce cas égale à la masse de gaz adsorbé Δm_a . Une mesure réalisée de cette façon a l'avantage d'être indépendante des variables (P, T), limitant ainsi la propagation des erreurs instrumentales. En pratique, du verre de quartz ($\rho \sim 2.20$ g/ml) est utilisé pour tarer les matériaux considérés graphitiques ($\rho \sim 2.28$ g/ml). La faible différence de densité entre ces matériaux occasionne une erreur minime à 1 bar et 295 K.

4.1.1.2) Description du montage **

Le système (Figure 4) comprend une microbalance à fléau symétrique (Cahn RG) placée à l'intérieur d'une cloche à vide (Denton modèle DV-502A). Une pompe à diffusion avec trappe à azote liquide permet au système d'atteindre un vide ultime de l'ordre de 10^{-7} Torr. Le vide est mesuré par une jauge Pirani dans la plage (10^{-3} -760) Torr et à l'aide d'une jauge ionique (Penning) pour la plage (10^{-7} - 10^{-3}) Torr. Un système de chauffage constitué d'un élément chauffant enroulé dans une cavité en céramique est disposé dans la cloche de manière à entourer le porte-échantillon. La température est mesurée à l'aide d'un thermocouple de type K placé dans la cavité à environ 2 mm sous le porte-échantillon. Un contrôleur électronique permet d'augmenter la température sur des rampes variant de (1 à 3) K/s. Ce contrôleur permet d'éviter un dégazage trop rapide pouvant disperser l'échantillon. Pour conserver la symétrie, les cupules en inox utilisées pour le porte-échantillon et la tare sont identiques. La microbalance est alimentée par une source à voltage constant pour des fins de stabilité. Le système repose de niveau sur des coussins antivibratoires et demeure à une température contrôlée (± 0.5 K), afin de minimiser les risques de dérive avec la température¹⁰⁶. Des vérifications périodiques assurent la justesse et la qualité du vide de ce système.

** Le système gravimétrique mis au point résulte de plusieurs modifications réalisées sur un système TGA commercial Fisher dont les caractéristiques ne permettaient pas une précision, un vide et un chauffage suffisant. La microbalance du système Fisher a donc été transférée vers un système Denton spécialement conçu pour le vide dépourvu de ses composantes d'origine destinées à la déposition en phase vapeur. Les principaux problèmes rencontrés et changements apportés au système sont exposés en Annexe B.

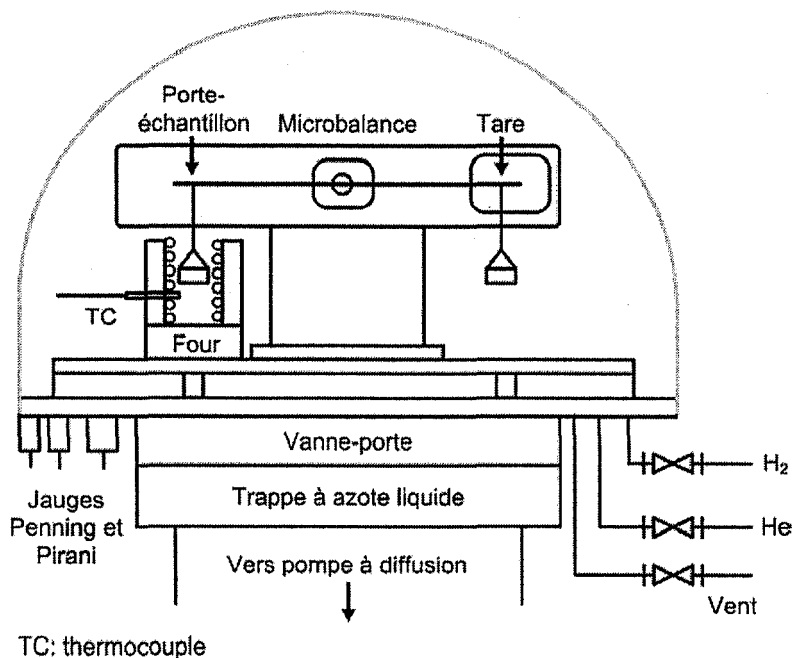


Figure 4 Système gravimétrique (0-1) bar composé d'une microbalance Cahn placée dans une cloche à vide munie d'une pompe à diffusion.

4.1.1.3) Procédure de mesure

L'échantillon est d'abord placé sur le port échantillon puis taré à l'aide de quartz. Le système est alors purgé à l'hélium puis porté à un vide de l'ordre de 10^{-7} Torr sous lequel l'échantillon est dégazé à ~ 900 K. Suite au dégazage, le système est maintenu sous vide jusqu'à ce que l'équilibre thermique soit atteint; la pompe à diffusion est alors arrêtée et l'hydrogène aussitôt introduit dans la cloche du système. Le but de cette approche étant d'exposer un échantillon le plus « propre » possible à l'hydrogène, ce dernier est introduit dès l'arrêt du pompage. De cette manière, le différentiel de pression avec l'extérieur est rapidement réduit de même que les risques de contamination avec l'air. Un vide de 10^{-7} Torr représente en effet un différentiel de pression considérable de 10 ordres de grandeur par rapport à l'atmosphère. À titre d'exemple, la Figure 5 montre l'évolution de la masse de l'échantillon lors de l'exposition à l'hydrogène. Le bruit de la mesure est visible du fait de la faible masse adsorbée.

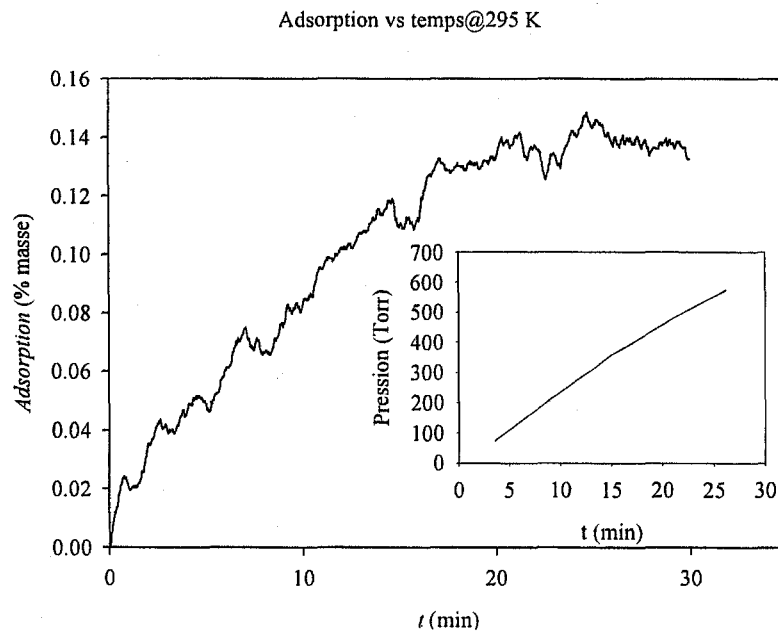


Figure 5 Adsorption à 1 bar et 295 K en fonction du temps sur CNT Ti-HNO₃ (8h US, $m=29.1$ mg).

4.1.2) Mesure gravimétrique haute pression (0-100) bars

(Méthode par déplacement d'hélium)

4.1.2.1) Description de la méthode

La quantité $\Delta m = \Delta m_a - \Delta m_p$ (Eq.8) est ici mesurée en conjonction avec des mesures de déplacement d'hélium de manière à discriminer les quantités Δm_p et Δm_a . L'approche employée repose sur la détermination, par régression linéaire, d'une fonction $m_p(P)$ permettant de soustraire la poussée d'Archimède de chaque valeur Δm mesurée à une pression donnée. La fonction $m_p(P)$ est déterminée à partir de mesures de déplacement d'hélium (Figure 6) en supposant *a priori* que l'hélium ne s'adsorbe pas. Cette méthode comporte l'avantage de ne pas engager d'hypothèse sur la densité de l'échantillon. L'adsorption ainsi calculée constitue une mesure en excès comparable aux mesures volumétriques (voir Annexe C).

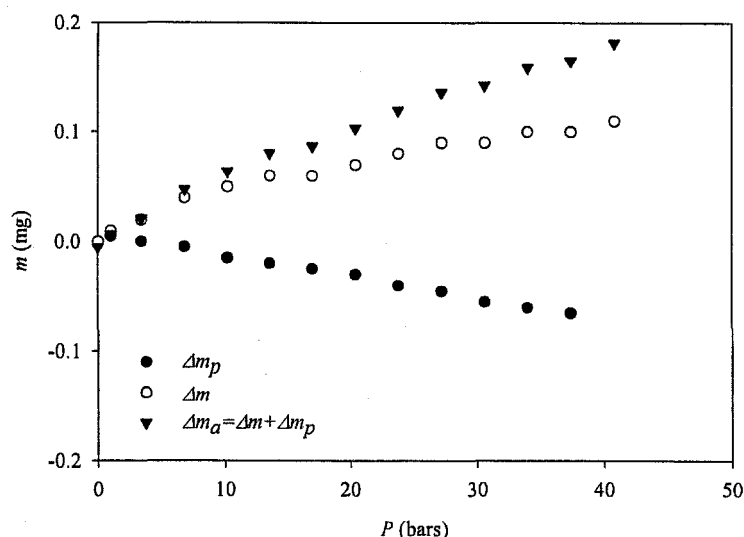


Figure 6 Mesure de l'adsorption en excès à l'aide de la méthode gravimétrique. La figure montre notamment que la poussée d'Archimède, telle que mesurée avec de l'hélium à température pièce, s'exerce dans la direction opposée à l'adsorption.

4.1.2.2) Description du montage

Ce système (Figure 7) Cahn commercial (Cahn D-110) reposant sur l'usage d'une microbalance à fléau symétrique, a été adapté afin de permettre un chauffage in situ sous vide. De manière à conserver la symétrie, les cupules utilisées pour le porte-échantillon et la tare sont identiques, il en est de même pour les fils les reliant au fléau de la balance. Le vide est réalisé à l'aide d'une pompe turbomoléculaire Varian V-70 et atteint l'ordre de 10^{-5} Torr dans le réacteur de pesée. La pompe turbo est connectée à la pompe mécanique via des filtres en laine de cuivre et en zéolite afin d'éviter le retour de vapeurs d'huile vers le système. La pression est mesurée à l'aide de jauges Penning et Convectorr dans le domaine sub-atmosphérique et à l'aide d'une jauge Omega pour des pressions allant jusqu'à 100 bars. L'acquisition des mesures de masse et de pression se fait à l'aide d'un PC. Le système repose de niveau sur des coussins antivibratoires et demeure à une température contrôlée (± 0.5 K) à des fins de stabilité. Le réacteur de pesée est muni d'un dispositif de chauffage in situ comprenant un élément chauffant connecté via un passage électrique étanche (Figure 8). L'élément chauffant est contrôlé et peut maintenir une température de dégazage allant jusqu'à 900 K. La température est mesurée par un

thermocouple de type K placé dans le réacteur à environ 3 mm du porte-échantillon. Les mesures d'adsorption à 77 K sont réalisées à l'aide d'un second réacteur de pesée constitué d'un tube en inox immergé dans l'azote liquide (Figure 9). Le dégazage est dans ce cas réalisé de manière plus modérée (~700 K) à partir de l'extérieur du réacteur à l'aide d'un ruban chauffant.

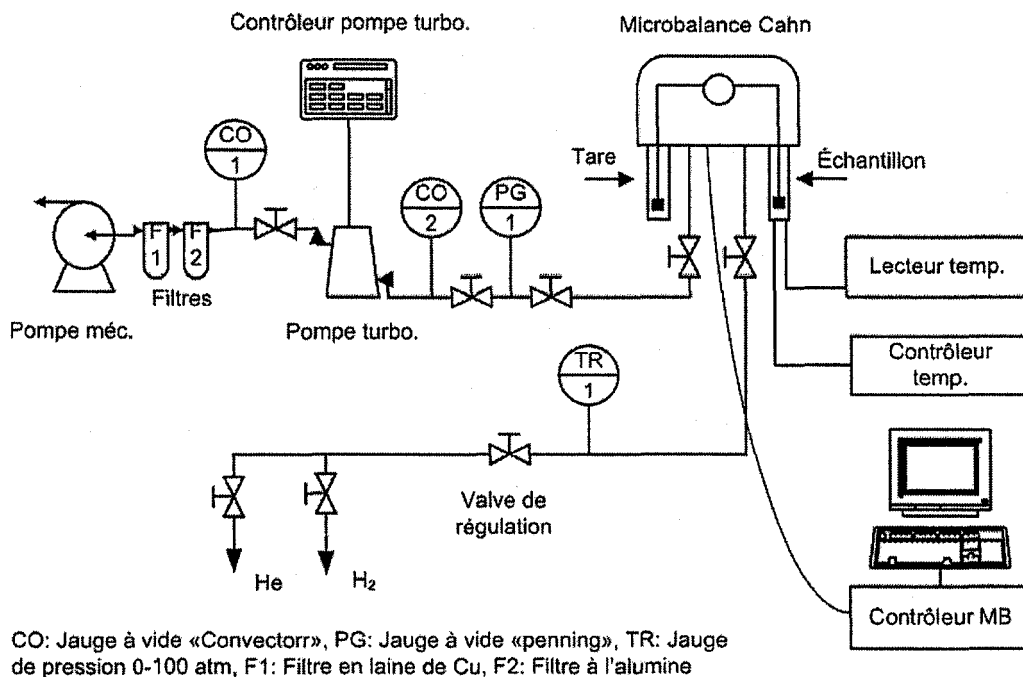


Figure 7 Schéma du système gravimétrique (0-100) bars. Une microbalance est connectée à un système de pompage turbomoléculaire et l'échantillon peut être dégazé de manière in situ.

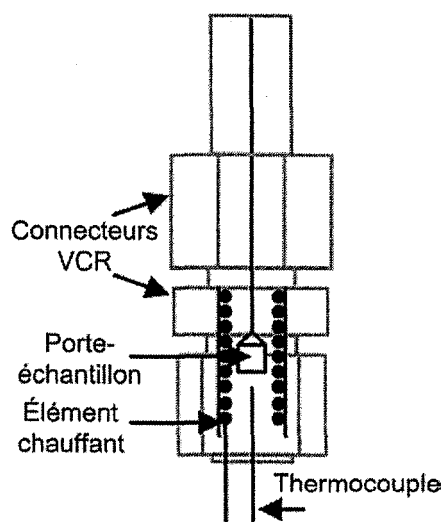


Figure 8 Détails du réacteur de pesée du système gravimétrique (0-100) bars.

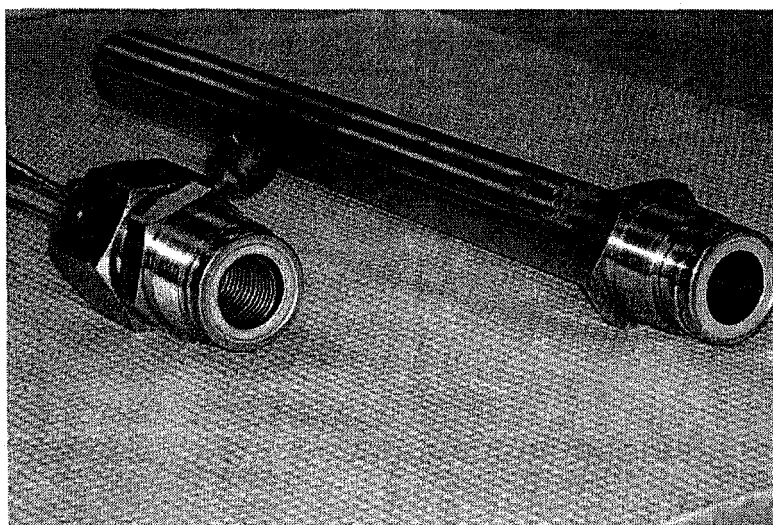


Figure 9 Les réacteurs de pesée utilisés avec le système gravimétrique (0-100) bars; gauche : réacteur avec élément chauffant pour les mesures à température ambiante, droite : réacteur pour l'azote liquide. Les réacteurs se fixent au système via des connecteurs VCR identiques et sont donc interchangeables.

4.1.2.3) Procédure de mesure

Les mesures réalisées à l'aide de ce système se font selon une approche essentiellement comparable à celle du système (0-1) bar. Une différence notable est, tel que mentionné précédemment (section 4.1.2.1), la réalisation de tests préalables de déplacement d'hélium afin de tenir compte de l'effet de la poussée d'Archimède.

4.2) Méthodes volumétriques

La méthode volumétrique repose essentiellement sur la mesure de densité de l'adsorbat gazeux lorsque ce dernier est mis en présence d'un adsorbant dans un volume connu. La différence entre le nombre de moles d'hydrogène présent dans une cellule contenant un adsorbant et celui qu'on retrouverait dans un même volume V_m sans adsorption détermine la quantité de gaz adsorbé en excès. Cette méthode est basée sur des mesures de la phase gazeuse telles que sa température, pression ou débit. La réduction du volume total concède à un système volumétrique une sensibilité accrue. La méthode volumétrique comporte l'avantage d'une faible sensibilité aux contaminants, ces derniers ayant une pression partielle généralement inférieure à la précision sur la mesure de pression. D'un autre côté, la méthode volumétrique est vulnérable à la propagation des erreurs sur les mesures (P, V, T) ainsi qu'aux fuites. Cette méthode implique la mesure d'un volume mort V_m à l'aide d'hélium en supposant que ce gaz ne s'adsorbe que de manière négligeable. Les méthodes volumétriques par contrôle de débit et par expansions sont utilisées.

4.2.1) Mesure volumétrique basse pression (0-1) bar

(Méthode par contrôle de débit)

4.2.1.1) Description de la méthode

Dans la méthode par contrôle de débit, le volume de gaz transporté à température et débit constants dans la cellule de mesure est calculé via une mesure du temps. La différence entre des volumes d'hélium (V_m) et d'hydrogène envoyés vers l'échantillon entre deux mêmes valeurs de pression mène alors à la quantité d'hydrogène adsorbé. Un avantage de cette méthode est l'absence de volume de référence facilitant la réduction du volume total du système pour des fins de sensibilité. En pratique, la quantité de gaz dn

envoyée vers la cellule de mesure à débit \dot{Q} et température T constants durant un intervalle de temps dt est donnée par $dn = \dot{Q}dt$. Il découle que l'adsorption en excès mesurée par débit d'hydrogène et d'hélium vers la cellule de mesure entre des pressions P_1 et P_2 s'exprime comme :

$$n_a (P_1 \rightarrow P_2, T) = \dot{Q}_{H_2} t_{H_2} - \dot{Q}_{He} t_{He} \quad (10)$$

où t_x est le temps requis pour remplir le système de P_1 à P_2 avec le gaz spécifique. Les valeurs de débit sont ici réglées à l'aide d'un contrôleur de débit massique préalablement étalonné sur un volume connu selon une méthode décrite en Annexe D.

4.2.1.2) Description du montage

Le système volumétrique (0-1) bar (Figure 10) est constitué d'un volume de mesure comportant le porte-échantillon et sur lequel est connecté un contrôleur de débit massique (Datametrics 825), une pompe turbomoléculaire (Varian modèle V-250) et diverses jauges de pression. Le vide est mesuré à l'aide de jauges thermocouple et ionique tandis qu'une jauge atmosphérique de haute précision (Mensor 6010, ± 0.0003 bar) est utilisée pour les mesures d'adsorption. L'acquisition du temps et de la pression est réalisée à l'aide d'un programme informatique. Les volumes constituant le système sont faits principalement de composants Swagelok et VCR en acier inoxydable. Le porte-échantillon de 17 ml (Figure 11) comprend un élément chauffant interne alimenté via des passages électriques étanches. Le système atteint un vide de l'ordre de 10^{-5} Torr et une température de dégazage maximale de ~ 1000 K. Par mesure de précaution, l'étanchéité a été testée à l'aide d'un détecteur de fuite spectrométrique à l'hélium Edwards Spectron (sensibilité : 1×10^{-10} std ml/s). Le contrôleur de débit massique est refroidi à l'aide d'un ventilateur afin d'éviter un réchauffement des volumes adjacents.

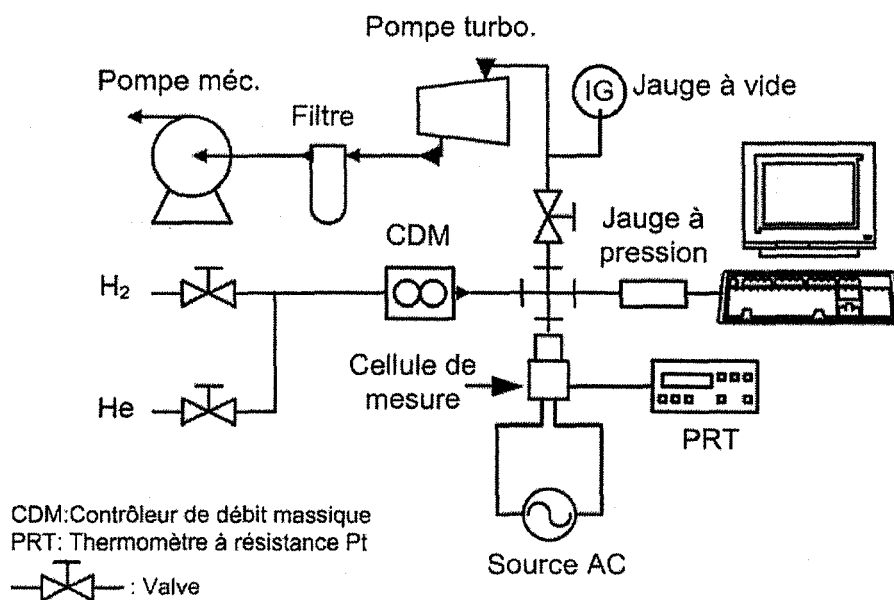


Figure 10 Schéma du montage volumétrique (0-1) bar.

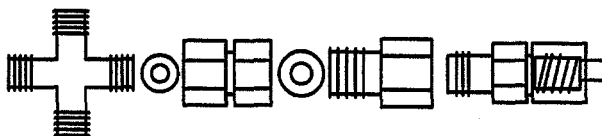


Figure 11 Détails du porte-échantillon du système volumétrique (0-1) bar.

4.2.1.3) Procédure de mesure

Un échantillon pesé est d'abord placé dans le porte-échantillon qui est ensuite purgé à l'hélium et pompé sous vide ($\sim 10^{-5}$ Torr). La cellule est alors portée à haute température jusqu'à ce que le dégazage soit complet. Une fois le système rééquilibré à la température de la pièce, le volume mort est mesuré à l'aide d'hélium. Un nouveau pompage est alors accompli et l'échantillon est exposé à l'hydrogène pour les mesures d'adsorption. L'échantillon est pesé de nouveau à sa sortie du porte-échantillon afin de comptabiliser toute perte de masse.

4.2.2) Mesure volumétrique haute pression (0-100) bars

(Méthode par expansions successives)

4.2.2.1) Description de la méthode

La méthode par expansion repose sur la mesure du nombre de moles gazeuses avant et après une expansion d'un volume de référence vers un volume contenant l'adsorbant. Le cumul des différences des nombres de moles suite à des expansions successives permet alors de dériver l'isotherme d'adsorption en excès :

$$n_a(k) = \left[\sum_j^k (\rho_j^i - \rho_j^f) V_r \right] - \rho_k^f V_m \quad (11)$$

où les termes ρ_x^y représentent les densités gazeuses, V_r et V_m les volumes de référence et de mesure (dit *volume mort*); les indices j renvoient au nombre d'expansion tandis que les indices i et f identifient les densités avant et après expansion. Les volumes V_r et V_m sont déterminés préalablement par étalonnage et par expansion à l'hélium respectivement. Dans le cas où le volume V_m n'est pas à une température uniforme, il convient de reformuler la relation 11 en décomposant le volume V_m selon la température. Si V_m comprend une partie à la température ambiante T_a et une autre à une température de mesure T_m , il résulte l'expression suivante :

$$n_a(k) = \left[\sum_j^k (\rho_j^i - \rho_j^f) V_r \right] - \rho_k^f(T_a) V_{Ta} - \rho_k^f(T_m) V_{Tm} - n_{dT} \quad (12)$$

La quantité n_{dT} représente le nombre de moles présentes dans un volume résiduel soumis à un gradient entre les températures T_a et T_m . Pour un gradient confiné sur un volume V_{dT} démontrant un profil linéaire^{††}, n_{dT} peut être estimé par une moyenne tel que :

$$n_{dT} = \frac{\rho_k^f(T_a) + \rho_k^f(T_m)}{2} V_{dT} \quad (13)$$

^{††} Cette hypothèse concorde avec des simulations numériques réalisées à l'aide de Femlab, voir Annexe E.

En pratique, le volume V_{dt} constitue une longueur du tube reliant la cellule de mesure dont les conditions frontières de température sont fixées par contrôle de température. Le volume V_{dt} est déterminé géométriquement. Les volumes de ce système sont mesurés par étalonnage selon des méthodes décrites aux Annexes F et G.

4.2.2.2) Description du montage

Le système (Figure 12) comprend une cellule de référence de 7.6 ml ainsi qu'une cellule de mesure de ~ 7.5 ml. La pression est lue à l'aide d'un étalon portable Paroscientific Digiquartz 740 (± 0.04 bar). La pression est mesurée en temps réel via une interface Labview (Figure 13). Toutes les composantes sont reliées entre elles par des connecteurs et valves Swagelok. Des valves à soufflet Swagelok SS-4UW-HT, dites d'étanchéité totale, assurent la fermeture des cellules de mesure et de référence. Les composantes utilisées, mises à l'épreuve dans un système précédent⁷, ont été choisies pour leur justesse, reproductibilité et stabilité. En outre, des tests de fuite sont réalisés avant chaque expérience. Les quantités d'hydrogène et d'hélium dans le système sont calculées à partir des mesures de pression et de température en utilisant le logiciel NIST12 Standard Reference Database. Ce logiciel permet le calcul de la densité des gaz réels en tenant compte précisément du facteur de compressibilité du gaz.

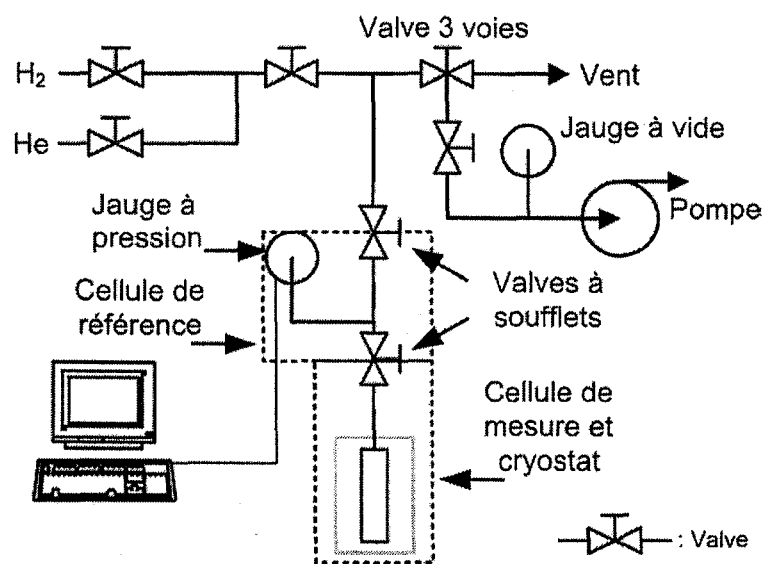


Figure 12 Schéma du système volumétrique (0-100) bars.

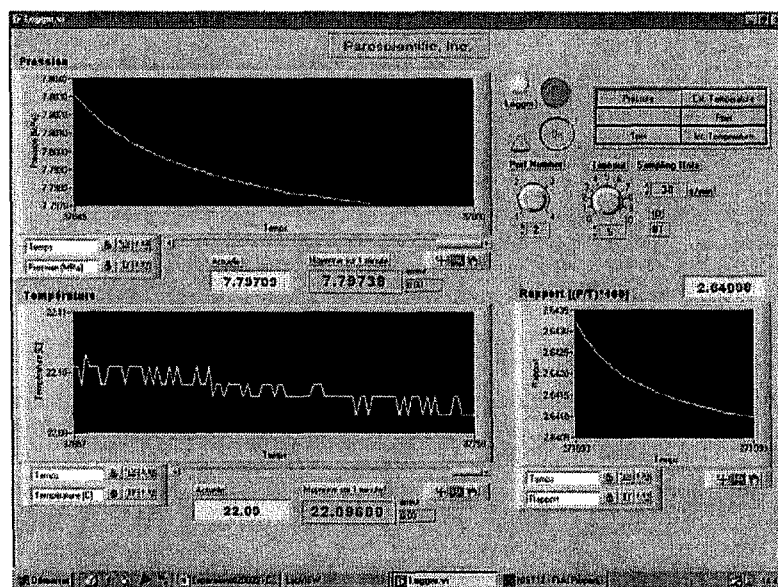


Figure 13 Interface Labview pour l'acquisition de pression sur la jauge Paroscientific.

Pour les mesures à différentes températures cryogéniques, un cryostat a été mis au point. Ce cryostat (Figure 14) comprend divers tubes métalliques et isolants disposés concentriquement. Dans l'espace compris entre le tube en aluminium et le tube en cuivre est placé un élément chauffant flexible en Kapton® (Omega KH 608/2) ainsi qu'un RTD en contact avec les parois du tube en cuivre. Ce dernier est placé à une position correspondant à la mi-hauteur de la cellule de mesure afin d'obtenir une lecture moyenne de la température. Ces deux composantes sont connectées à un contrôleur PID (Omega CN-8202). L'emploi de tubes métalliques (Cu, Al) vise à uniformiser, par conduction, la température interne. Le tube externe, en plastique, procure un effet stabilisant lors du chauffage. Le cryostat assure ainsi un contrôle de température à l'intérieur de ~ 0.1 K dans la plage (80-300) K. Dans le but de fixer les conditions frontières de part et d'autre du gradient sur le tube reliant la cellule de mesure, un contrôleur de température a été installé (Figure 14). Le dispositif inclut un contrôleur (PID), un thermocouple et un élément chauffant. La température du tube demeure ainsi à la température de la pièce jusqu'à une distance de ~ 4 cm du haut de la cellule de mesure. L'élément chauffe à faible puissance et de façon assez ponctuelle afin d'influer minimalement sur l'énergie de la cellule (c.-à-d. la pression). Des mesures à blanc réalisées avec et sans contrôle de température sont présentées à la Figure 15; à 77 K, l'erreur cumulative à ~ 48 bars est réduite d'environ un ordre de grandeur lorsque la température du tube est contrôlée.

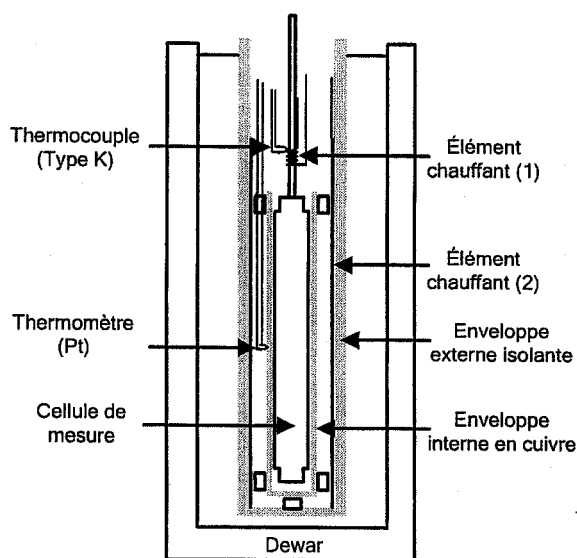


Figure 14 Schéma de la cellule de mesure du système volumétrique (0-100) bars avec cryostat pour températures dans la plage (77-295) K.

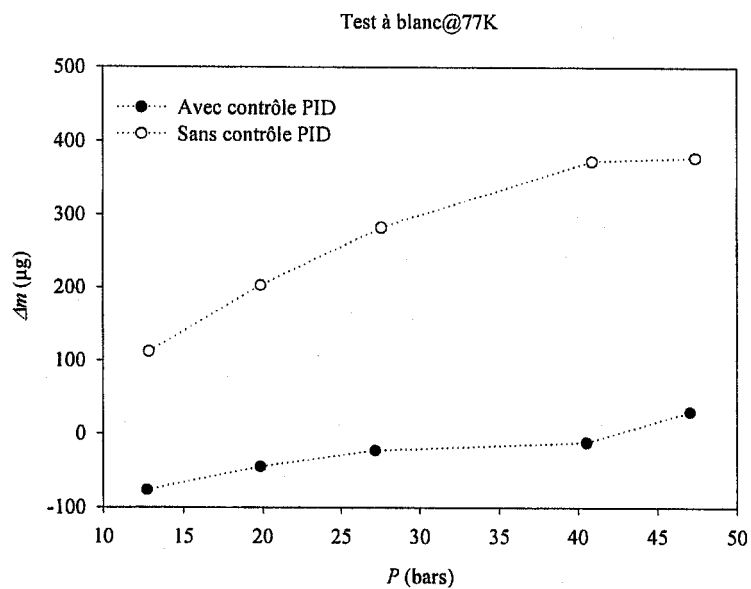


Figure 15 Tests à blanc à 77K montrant l'effet de la correction pour le gradient.

4.2.2.3) Procédure de mesure

Un échantillon pesé est d'abord placé dans le porte-échantillon qui est ensuite fermé et porté sous vide ($\sim 10^{-3}$ Torr). L'étanchéité du système est alors vérifiée par des tests de fuite à l'hélium à des pressions de l'ordre 100 bars. Dans ces tests, pression et température sont mesurées de manière à vérifier la constance de la densité gazeuse dans le système. La cellule est ensuite évacuée, mise sous vide et chauffée jusqu'à ce que le dégazage soit complet. Une fois le système rééquilibré à la température de la pièce, le volume mort est mesuré. Un nouveau pompage est alors accompli et l'adsorption d'hydrogène est mesurée par expansions successives. L'échantillon est pesé de nouveau à sa sortie du porte-échantillon afin de comptabiliser toute perte de masse.

4.3) Mesure des surfaces spécifiques

La capacité monocouche n_m (en moles/g) est définie comme la quantité d'adsorbat entrant dans une couche moléculaire simple et complète sur la surface d'un adsorbant de masse unitaire¹⁰⁷. Elle est liée à la surface A de 1 g d'adsorbant par :

$$A = n_m a_m N_{av} \quad (14)$$

où a_m est la surface moyenne occupée par une molécule d'adsorbat dans la monocouche et N_{av} , le nombre d'Avogadro. Pour l'azote, les valeurs retenues sont $a_m = 16.2 \text{ \AA}^2$ et $M = 28.013 \text{ g/mole}$. La quantité n_m s'obtient d'un fit d'une isotherme d'adsorption réalisée à la température d'ébullition de l'adsorbat. Le modèle de Brunauer, Emmet et Teller (BET) est communément utilisé dans sa forme linéaire¹⁰⁷ :

$$\frac{p}{n(p_0 - p)} = \frac{1}{n_m C} + \frac{C-1}{n_m C} \frac{p}{p_0} \quad (15)$$

où la quantité C est une constante. Le modèle de BET décrit généralement l'adsorption multicouche (isothermes de type II). On l'utilise essentiellement pour déterminer le point auquel la formation d'une monocouche est complète¹⁹. Notons que la mesure des surfaces suit la règle valant pour toute méthode de mesure impliquant que les résultats dépendent

de l'étalon adopté¹⁰⁸, soit dans le cas présent la taille des molécules adsorbées (N₂). La surface mesurée est donc en réalité celle accessible au gaz et exclut la surface des pores où ce dernier ne peut diffuser. Bien que la surface soit difficile à interpréter quand la dimension d'une molécule d'adsorbat devient comparable à celle des pores³¹, elle reste un outil de comparaison intéressant. Les surfaces sont mesurées à l'aide d'un système volumétrique commercial Quantachrome¹⁰⁹ Autosorb-1 couramment utilisé à l'IRH.

4.4) Expériences de diffraction des rayons X

La mesure de diffraction des rayons X donne des informations utiles sur la structure et la composition des échantillons. Elle permet de relier l'espacement interplanétaire d'un matériau cristallin à la longueur d'onde selon la loi de Bragg¹¹⁰ :

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (16)$$

Ces mesures sont effectuées sur un diffractomètre de marque Rigaku fonctionnant selon la méthode des poudres et utilisé communément à l'IRH pour la caractérisation des échantillons. Les données recueillies ont été analysées et interprétées avec le logiciel Jade (Jade XRD Pattern Processing and Identification Version 3.0). La diffraction des rayons X a notamment été utilisée pour analyser le contenu métallique des SWNTs et pour vérifier la structure des MOFs synthétisés.

4.5) Expériences de spectroscopie infrarouge et de thermogravimétrie.

Des mesures réalisées dans des laboratoires partenaires ont permis d'obtenir des informations complémentaires sur certains échantillons. Des mesures des spectres d'absorption d'infrarouge ont permis de vérifier la formation de liens C-H. Des mesures thermogravimétriques (TGA) ont servi à déterminer la teneur métallique d'échantillons.

5) Préparation des échantillons

Les matériaux étudiés sont des SWNTs issus de différentes sources ainsi que des structures métallo-organiques (MOFs) synthétisés à l'IRH. Les origines et différentes méthodes de synthèse sont ici sommairement décrites.

5.1) SWNTs produits par croissance catalytique en phase gazeuse

(Carbon Nanotechnology Inc.¹¹¹, IRH)

La synthèse des SWNTs peut être réalisée par réaction d'hydrocarbures ou de monoxyde de carbone en présence d'un catalyseur généré in situ. Dans le cas des SWNTs synthétisés à l'IRH, du benzène est utilisé comme source de carbone, du ferrocène ($\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$) comme précurseur catalytique, du thiophène comme promoteur de croissance et de l'hydrogène sert de gaz porteur. Le ferrocène est d'abord vaporisé et porté par le benzène et l'hydrogène vers un réacteur chauffé à environ 1000°C où il se décompose en particules de fer. Ces particules catalysent alors la formation de SWNTs. Le processus HiPco, utilisé par la firme CNI, est une technique de production en phase gazeuse à débit continu utilisant le CO comme matière de base de carbone et du pentacarbonyl de fer ($\text{Fe}(\text{CO})_5$) comme précurseur catalytique. Les SWNTs sont produits en débitant du CO, mélangé à un peu de $\text{Fe}(\text{CO})_5$, à travers un réacteur chauffé. Les distributions de taille et de diamètre des nanotubes peuvent être grossièrement choisies en contrôlant la pression de CO. La méthode (HiPco) atteint un rendement d'approximativement 70% et donne des SWNTs dont la pureté (97%) est la plus élevée des diverses méthodes.

5.2) SWNTs produits par décharge d'arc

(IRH, Nanoledge Inc.¹¹²)

Dans cette méthode, une vapeur de carbone est générée à l'aide d'un plasma d'arc électrique entre une cathode et une anode contenant une faible quantité de catalyseur métallique. Les nanotubes se forment par condensation de la vapeur de carbone et se déposent dans le réacteur où ils sont recueillis sous forme de suie. Dans le cas des SWNTs produits à l'IRH, l'arc est typiquement opéré en courant continu entre (100 et 120) A sous une atmosphère de (200 à 400) Torr d'hydrogène. Une distance d'environ 2 mm est maintenue entre les deux électrodes. Des métaux de transition incluant Fe, Ni et

Co sont utilisés comme catalyseurs en diverses proportions. Les températures impliquées dans le processus sont proches de celle de fusion du graphite (3000-4000°C). Les nanotubes produits par la firme Nanoledge ont une pureté variant entre (50 et 70) %.

5.3) SWNTs produits par ablation au laser

(NREL, CNRC, CNI)

Comparable à la méthode par décharge d'arc, la méthode par ablation au laser est basée sur la condensation d'une vapeur de carbone en présence d'un catalyseur. Elle consiste à évaporer une cible en graphite contenant un catalyseur à l'aide d'un puissant laser pulsant. La cible en graphite est généralement placée dans un four tubulaire où s'écoule un gaz inerte portant les nanotubes vers un collecteur froid.

5.4) Traitements chimique des SWNTs

Des particules de carbone amorphe et graphitique, des fullerènes, ainsi que des résidus de catalyseurs peuvent se retrouver avec les SWNTs suivant la synthèse¹¹³. Différents traitements chimiques permettent le retrait, de manière préférentielle, de ces impuretés (Figure 16-17). Une méthode de purification possible est le reflux de SWNTs bruts dans une solution de d'acide nitrique afin de retirer par oxydation les espèces indésirables. Le traitement à l'acide nitrique endommagerait également la surface en y créant des ouvertures⁸⁴. D'une reconstruction partielle par recuit résulterait alors des nanotubes de formes irrégulières ayant des surfaces métastables montrant de la corrugation et propices à la formation de liaisons avec l'adsorbat.

Pour continuer, les extrémités des SWNTs étant généralement fermées, les sites intérieurs demeurent donc inaccessibles. Des ouvertures aux extrémités ou sur les parois doivent vraisemblablement être générées par des traitements chimiques post-synthèses⁸⁸. Il a été montré que la sonification (technique destinée à prévenir la contamination des filtres et assurer une fine suspension de nanotubes et de nanoparticules lors de la filtration¹¹⁴) mène également à la coupe et à l'ouverture des nanotubes. Ce traitement favoriserait donc l'adsorption en rendant accessibles davantage de pores. Parallèlement, tel que mentionné à la section 2, la décomposition par cavitation de la sonde ultrasonore utilisée pour le procédé introduit des métaux dans les échantillons⁷¹. La sonification a été

réalisée à l'aide d'une sonde en Ti-6Al-4V (un métal potentiellement actif dans le processus d'adsorption d'hydrogène) en milieu acide (HNO_3 , H_2SO_4 ou HCl). Différentes durées de sonification ont été employées de manière à varier la teneur en métal. L'incorporation de métaux en solution de HF a aussi été testée, dans une moindre part.

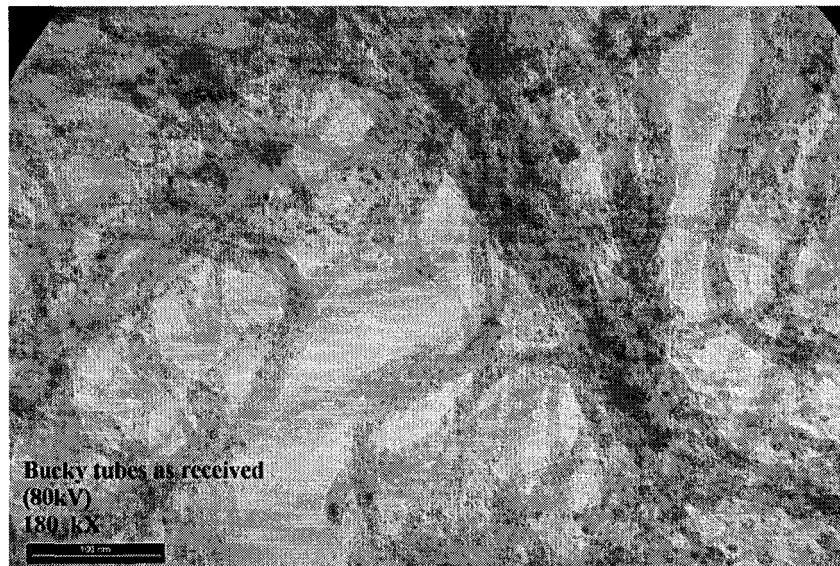


Figure 16 Échantillon de SWNTs avant purification.

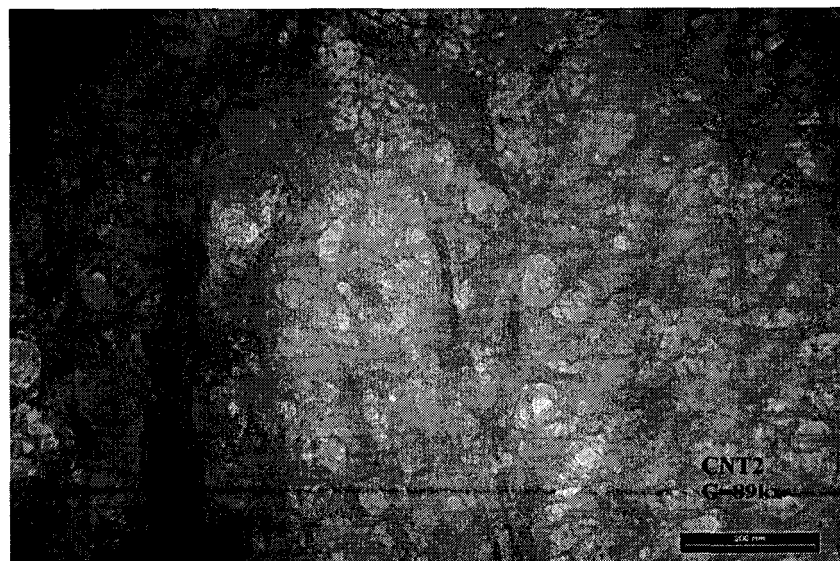


Figure 17 Échantillon de SWNTs après purification.

5.5) Synthèse du MOF-5

Le MOF-5 est synthétisé à partir d'unités octaédrales de Zn-O-C liées par des cycles benzéniques de manière à réticuler une structure cubique primitive. La synthèse est réalisée essentiellement en chauffant une solution de N,N'' diéthylformamide (DEF) constituée d'un mélange de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ et d'acide 1,4-benzenedicarboxylique (H_2BDC). La solution est chauffée entre (85 et 105) °C dans un contenant fermé de manière à produire du MOF-5 cristallin $\text{Zn}_4\text{O}(\text{BDC})_3$.

5.6) Synthèse des MIL-53

Les MIL-53 sont synthétisés¹⁰¹ à partir d'un mélange en solution aqueuse comprenant un précurseur métallique soluble (nitrate d'aluminium ou de chrome/HF) et acide 1,4-benzenedicarboxylique (BDC). Il en découle une structure métallo-organique tridimensionnelle encapsulant du BDC non réagi dans ses pores. Ce dernier peut être retiré par chauffage entre (300-320)°C ce qui mène à un solide poreux ayant des pores d'environ 8.5Å. Selon le précurseur utilisé, on obtient ainsi les MIL-53 $\text{Al}(\text{OH})\text{BDC}$ ou $\text{Cr}(\text{OH})\text{BDC}$.

5.7) Traitements thermiques des échantillons

Le but des traitements thermiques est de déloger de la surface des échantillons des espèces indésirables pouvant bloquer l'accès de l'hydrogène aux sites d'adsorption. En particulier, des groupes fonctionnels tels que des acides carboxyliques et des groupes quinones, peuvent se retrouver sur les SWNTs suite à divers traitements chimiques. Il a été montré que les traitements thermiques sous vide au-dessus de 600 K les décomposent sous forme de CO , CO_2 , CH_4 et H_2 (Figure 18) augmentant ainsi l'adsorption sur les SWNTs²³. Similairement, dans le cas des MOFs, des produits utilisés lors de la synthèse peuvent se retrouver dans les échantillons et être retirés par dégazage.

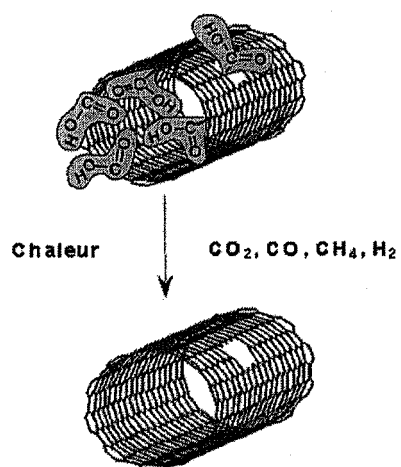


Figure 18 Effet de la chaleur sur des groupes fonctionnels présents sur les SWNTs (d'après Kuznetsova et al. ²³).

6) Résultats

L'adsorption est ici rapportée en fraction massique de l'adsorbant (% masse), c'est-à-dire en masse (g) d'hydrogène adsorbé en excès par 100 g d'adsorbant solide. La fraction massique est utilisée par le DOE pour définir¹¹⁵ une capacité de stockage minimale pour des applications pratiques de 6.5 wt%. Les principaux résultats obtenus sont publiés dans des articles scientifiques présentés à la section 6.1. D'autres résultats sont présentés à la section 6.2 à titre complémentaire.

6.1) Résultats publiés

6.1.1) Mesures d'adsorption gravimétrique à 295 K et 1 bar

Les mesures gravimétriques à 295 K et 1 bar ont été réalisées sur des échantillons de SWNTs purs et contenant du métal (Ti-6Al-4V) incorporé par sonification. Les résultats de ces mesures montrent que l'adsorption dans ces conditions est modeste, variant entre environ (0 et 1) % masse. La présence du métal ne semble pas avoir d'effet favorable; les plus grandes adsorptions (~1 %) s'expliquent vraisemblablement par la seule formation d'un hydrure avec le contenu métallique des échantillons. Ce contenu peut en effet varier entre environ (18 et 64) % en poids selon des mesures TGA. Il apparaît donc ici que les SWNTs adsorbent des quantités d'hydrogène très inférieures aux valeurs initialement rapportées dans la littérature. Les principaux résultats de ces mesures ainsi qu'une présentation du système gravimétrique (0-1) bar utilisé sont publiés dans *Applied Physics A*. Des résultats essentiellement comparables sont aussi présentés dans *Review of Scientific Instruments* ainsi qu'à la section 6.2.

6.1.2) Mesures d'étalonnage des systèmes volumétrique et gravimétrique (0-1) bar à température pièce

Le palladium a été utilisé pour étalonner les systèmes de mesure. L'interaction de l'hydrogène avec le palladium est un processus bien connu¹¹⁶, menant à l'absorption de 0.68 % masse d'hydrogène dans les conditions ambiantes¹¹⁷. Par ailleurs, la diffusion préférentielle de l'hydrogène dans la maille cristalline d'un métal constitue un avantage pour la vérification d'un système gravimétrique (sensible à la présence de contaminants). L'usage de faibles masses de Pd permet de vérifier la précision avec laquelle la

microbalance peut mesurer de très petites variations de masse, ce qu'une méthode usuelle impliquant des poids ou volumes étalons relativement grands ne permet pas. Les résultats de cette procédure d'étalonnage démontrent un recoupement à l'intérieur de $\sim 20 \mu\text{g}$ des mesures gravimétriques et volumétriques. Les approches développées apparaissent donc bien adaptées à la réalisation de mesures d'adsorption contre-vérifiables sur de petits échantillons. Les résultats obtenus de même qu'une présentation détaillée des systèmes gravimétrique et volumétrique (0-1) bar sont publiés dans *Review of Scientific Instruments*. Des mesures similaires, réalisées sur l'alliage Ti-6Al-4V avec la microbalance (0-1) bar, sont aussi publiées dans *Applied Physics A*.

6.1.3) Mesures d'adsorption volumétriques dans les plages (77-300) K et (0-50) bars

Les mesures d'adsorption réalisées dans ces conditions ont été réalisées sur des SWNTs et des MOFs. Les adsorptions maximales ont été obtenues à 77 K et varient entre (1.5 et 4) % masse. Les isothermes à température pièce montrent une adsorption croissant linéairement avec la pression et demeurant sous les 1% masse. Des mesures à des températures intermédiaires entre (77 et 98) K ont permis la modélisation des isothermes. L'applicabilité du modèle Dubinin-Astakhov sur ces isothermes suggère que l'adsorption sur le MOF-5 ainsi que sur les SWNTs peut être décrite par un modèle de remplissage des pores par un liquide. L'adaptation de ce modèle pour l'adsorption supercritique à l'aide de l'approche de Amankwah et Schwarz mène à la dérivation d'une expression pour l'enthalpie d'adsorption indépendante de la température. Les enthalpies d'adsorption, calculées à l'aide de la relation 7, varient entre environ (1 et 6) kJ/mole, les SWNTs démontrant les plus fortes valeurs. L'enthalpie d'adsorption accrue des SWNTs s'explique vraisemblablement par une structure offrant plus de confinement que les autres échantillons étudiés. Les valeurs d'enthalpie mesurées, somme toute relativement faibles, sont consistantes avec de la physisorption. Ces résultats sur la nature des mécanismes d'adsorption de même qu'une présentation du système volumétrique (0-100) bars sont publiés dans *Langmuir*.

6.1.4) Articles

E. POIRIER¹
 R. CHAHINE¹
 P. BÉNARD^{1,✉}
 D. COSSEMENT¹
 L. LAFI¹
 E. MÉLANÇON¹
 T.K. BOSE¹
 S. DÉSILETS²

Storage of hydrogen on single-walled carbon nanotubes and other carbon structures

¹ Institut de recherche sur l'hydrogène, Université du Québec à Trois-Rivières,
 C.P. 500 Trois-Rivières (Québec), G9A 5H7, Canada

² R & D pour la défense Canada – Valcarter, 2459, boulevard Pie-XI Nord Val-Bélair (Québec),
 G3J 1X5, Canada

Received: 29 September 2003/Accepted: 30 September 2003
 Published online: 9 March 2004 • © Springer-Verlag 2004

ABSTRACT The sorption of hydrogen on carbon structures and nanostructures offers a way to reduce the storage pressure of hydrogen with respect to compression storage while achieving interesting gravimetric storage densities. The most readily available carbon structures, activated carbons, can achieve reproducible, high gravimetric storage densities under cryogenic operating conditions: 5%–6% at 35 bar and 77 K, in excess of the normal density that would be present in the pore volume under compression at the same temperature and pressure. We discuss and compare the adsorption of hydrogen on high specific surface activated carbons, nanofibres and nanotubes from experimental and theoretical considerations. In particular, we present gravimetric and volumetric hydrogen sorption measurements on single-walled carbon nanotubes (SWNTs) at (1 bar, 77 K) and (1 bar, 295 K) within the context of our ongoing work on the storage of hydrogen on activated carbon and carbon nanostructures. BET surface area and XRD characterization results on SWNTs are also presented. The experiments were performed on as received, chemically treated and metal-incorporated SWNT samples. Hydrogen sorption capacities measured on treated samples ranged from ~0 to about 1 wt. % at 1 bar and 295 K and reached about 4 wt. % at 1 bar and 77 K. Our results show that under certain conditions, SWNTs have better hydrogen uptake performance than large surface area activated carbons.

PACS 81.07.de; 81.05.Uw; 68.43.h

1 Introduction

Unlike gasoline or alcohol fuels, which can easily be handled as liquids under ambient conditions, hydrogen is a light gas with one of the lowest volumetric energy density of any fuel at normal temperature and pressure. In order for a hydrogen fuel cell vehicle to yield the same driving range as an internal combustion engine (ICE) vehicle fuelled with the same volume of gasoline, hydrogen would have to be compressed by a factor of 1500, assuming that the fuel cell vehicle is twice as efficient as an ICE. The US Department of Energy (DOE) has set stringent conditions for

on-board hydrogen storage systems. By 2005 a gravimetric density of 1.5 kWh/kg or 4.5 wt. % and a volumetric density of 1.2 kWh/l (or 36 g/l if the lower heating value of hydrogen is used) should have been achieved. By 2010 these numbers should have improved to 2 kWh/kg (or 6 wt. %) and 1.5 kWh/l (or 60 g/l). Ultimately by 2015, the gravimetric storage density should reach 3 kWh/kg (or 9 wt. %) and the volumetric density 2.7 kWh/l (or 80 g/l) [1].

There are three basic ways to address these technical challenges: physical storage of free hydrogen in compressed gaseous or liquid form, reversible sorption storage of hydrogen, and non-reversible chemical storage of hydrogen. Of the non-chemical storage technologies, liquid hydrogen storage systems operating at 20 K are the closest to the DOE short term storage densities goals with 35 g/l and 5 wt. %, taking into account the volume and weight of the storage system. However about one third of the high heating value of hydrogen is lost during liquefaction. Currently available compressed hydrogen storage systems can achieve 5 wt. % at 700 bar (for 3 kilograms of hydrogen), at a cost of roughly 12% of the high heating value of hydrogen.

2 Physisorption on activated carbons

Sorption-based storage systems offer the possibility to achieve reversible storage of hydrogen with high volumetric and gravimetric densities at significantly lower pressures than compression storage. For example, the storage density of adsorbed natural gas can be 3/4 of compressed natural gas at 1/6 the gas pressure (assuming a 2400 psi cylinder), in addition to the advantage of allowing the use of on-board conformable tanks, and this at room temperature. For hydrogen, the temperature must be lowered in order to achieve similar storage densities with current activated carbons. Experiments show that at 77 K and 17 bar, a density of 40% that of liquid hydrogen at 20 K can be achieved, which corresponds to five times the density of gaseous hydrogen at 77 K and 17 bar. To achieve such results a proper densification process must be used in order to produce activated carbons with a high surface area and a high bulk density [2–4]. Figure 1 shows the excess gravimetric storage density of hydrogen over compression storage at the same pressure and temperature achieved on a high specific surface, activated carbon, which is discussed in detail in [5]. The associated isosteric

✉ Fax: 1-819/376-5164, E-mail: pierre_benard@uqtr.ca

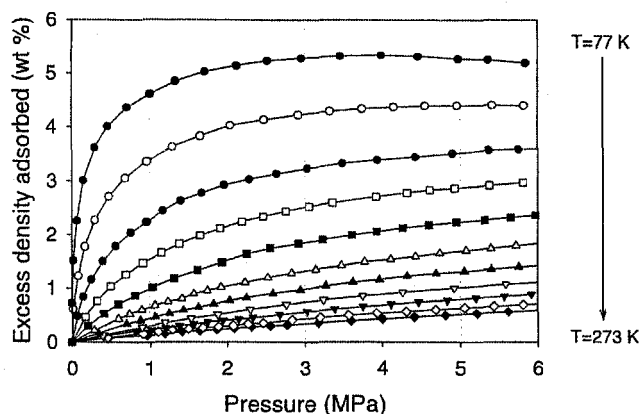


FIGURE 1 Excess gravimetric storage density of hydrogen over compression storage at the same pressure and temperature on the activated carbon AX-21™ at 77 K and covering the range 93–273 K separated by 20 K intervals

heat of adsorption is shown in Fig. 2. This figure corrects the one shown in [5], which did not have the correct units along the y axis.

To fit the experimental data, we used a lattice gas approach, in the form extended to supercritical adsorption by Aharonov et al. [6]. This method is based on a mapping of the adsorption process onto a lattice representing uniform slit pores of the adsorbent. Only onsite (carbon–adsorbate) and nearest-neighbour (adsorbate–adsorbate) interactions are considered. The density profiles of interacting layers of physisorbed molecules are then calculated. The equations for the layers form a set of self-consistent equations describing the average density of the layers discussed in details elsewhere [5]. The excess adsorption isotherm is obtained from the sum over the layers of the difference between the density of each layer and the bulk density of the lattice gas. This model has the inherent limits of lattice gas models and of a fixed width slit pore approach. As such, it cannot describe in details the porous structure of the carbon. These effects are assumed small and are incorporated into the parameters of the model that are fitted to the experimental data. We successfully applied this approach to the excess adsorption isotherms of methane on activated carbon over a wide range of tempera-

tures and pressures [7]. The resulting isotherms exhibit all the basic properties of excess adsorption isotherms, most notably a maximum, which occurs when the bulk density of the adsorbate increases faster than the adsorbed density.

The self-consistent equations were fitted in [5] to experimental excess adsorption isotherms of hydrogen on activated carbon over a wide temperature range. The resulting fits are shown in Fig. 3 in terms of the excess gravimetric storage density as a function of the bulk density of hydrogen. Good agreement between theory and experiments was achieved in the pressure and temperature regions of interest to storage applications. The hydrogen storage density for adsorption storage systems can be calculated from the excess adsorbed density using [2]

$$d_s = Nd_b + \left(1 - \frac{d_b}{d_c}\right) + d_g$$

The net storage density can be calculated using the fitted equations. Figure 4 shows the storage density for three operating temperatures (77 K, 150 K and 293 K). A severe drop in performance of physisorption-based storage systems for hydrogen on activated carbon can be observed as a function of temperature as ambient conditions are approached. Figure 5, adapted from [8], shows the pressure range in which an active cryo-adsorption storage system operating at 77 K using densified AX-21™ shows a gain over compression at 77 K and at room temperature. At high enough pressure, compressed gas storage eventually becomes more efficient than adsorption, due to the saturation of the adsorption layers. The presence of the adsorbent in the reservoir then reduces the volume available for bulk gas storage.

3 Adsorption on carbon nanofibres

The fact that cryogenic temperatures are required for the efficient operation of a hydrogen storage system based on physisorption on activated carbon has been widely regarded as a disadvantage. This has been a prime motivation behind the search for new carbon structures that could achieve similar storage densities, as for instance activated carbon at 77 K, under near ambient pressures and temperatures. The

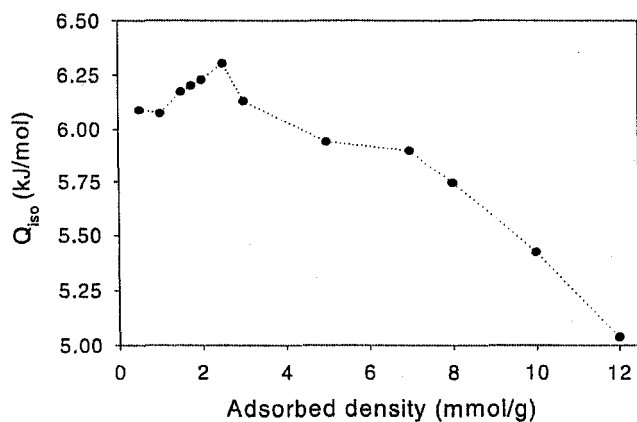


FIGURE 2 Isothermic heat of adsorption as a function of the adsorbed density

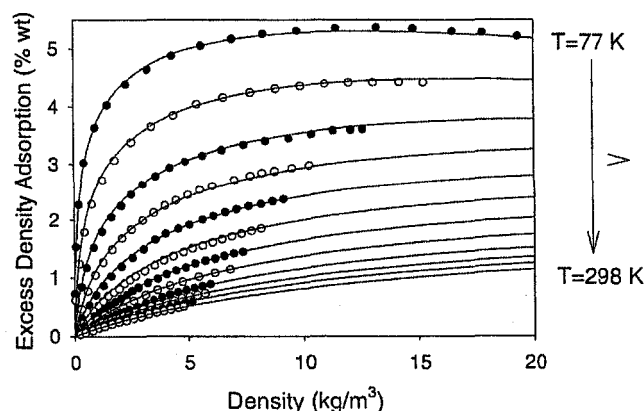


FIGURE 3 Ono-Kondo fit of the excess adsorption isotherm of hydrogen on activated carbon on the data shown in Fig. 1

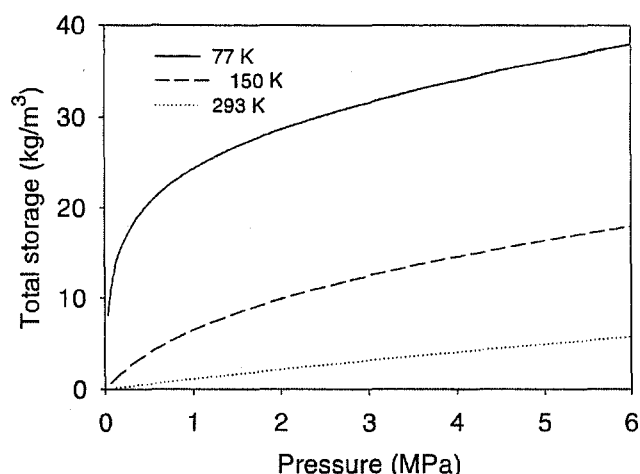


FIGURE 4 Storage density of hydrogen adsorption on the activated carbon AX-21TM at 77 K, 150 K and 293 K. The specific surface of the activated carbon is 2000 m²/g and the density is 0.7 g/cc. The added volume of the reservoir shell is not included

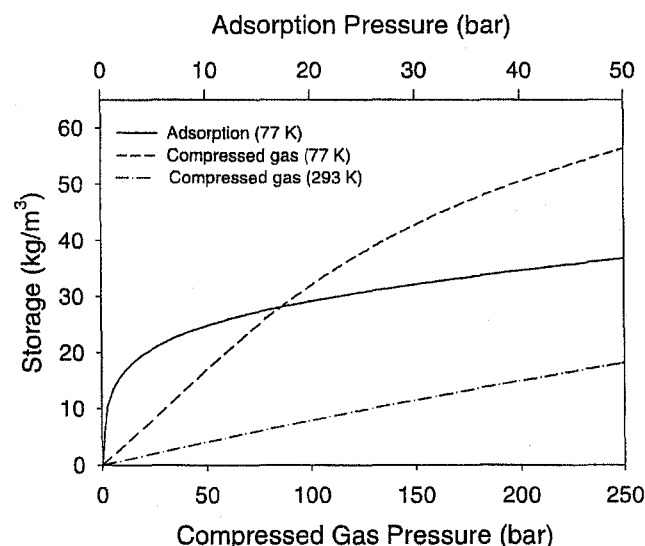


FIGURE 5 Storage density of hydrogen adsorption the activated carbon AX-21TM at 77 K compared to compressed gaseous hydrogen at 77 K and 293 K. The pressure scales for adsorption and compressed gas are at the top and the bottom of the figure respectively. The specific surface of the activated carbon is 2000 m²/g and the density is 0.7 g/cc. The added volumes of the reservoir shells are not included

new carbon structures that have been investigated include carbon nanofibres and carbon nanotubes. Carbon nanofibres are layered graphite nanostructures. The reported values of the hydrogen storage capacity of such structures range from less than 1 wt. % to several tens of wt. % [9] at moderate pressures and temperatures. This wide spread of results can be attributed to different sample preparation approaches and to experimental errors, as noted by Pinkerton [10] and Yang [11].

We have performed BET specific surface area and X-ray diffraction measurements on carbon nanofibers, intercalated and exfoliated nanofibers, and graphite structures prepared by T. Dellerio and J.-P. Dodelet of the Institut national de la recherche scientifique. The details of these experiments are discussed in [12]. The excess adsorption capacity was measured at pressures and temperatures ranging from 0.1 to 105 bar

and 77 to 295 K respectively. The maximum adsorbed density obtained was 0.7 wt. % at 105 bar. Unlike activated carbons, no correlation between surface area and hydrogen uptake could be established for the carbon fibres, possibly due to the presence of narrow pores inaccessible to nitrogen (which is used to measure the BET surface area) but accessible to hydrogen, as well as to the high relative uncertainties associated with the low hydrogen uptake by these materials. However the excess adsorbed density per unit area of carbon nanofibres appears consistently higher than activated carbon, suggesting an effect of the structure on the adsorption process. Finally, the relation between the proportions of nickel and copper in the catalyst, specific surface area and X-ray diffraction patterns indicate that the proportion of metallic components used during synthesis may play a role in the hydrogen storage capacity of these materials. On the theoretical side, the excess adsorption isotherms of ordered layered structures such as carbon nanofibres should be in principle well described by the Ono-Kondo-Aharonov isotherms discussed earlier.

4 Adsorption of hydrogen on carbon nanotubes

Ever since large adsorption densities in carbon nanotubes materials have been reported at or near room temperature [13], the matter of adsorption of hydrogen in carbon nanotubes has been a subject of controversy [14]. Values ranging from 0 to 10 wt. % for different pressure and temperature regimes [15] have been reported. Hydrogen sorption in carbon nanotubes may be enhanced by ultrasonic treatments. The role of these treatments is to open the nanotubes and to introduce metal particles which may facilitate the storage of hydrogen on the nanotubes [16]. The role played by the metal particles, namely Ti-6Al-4V, remains however in question [17]. It has been reported [18] that thermal treatments under very high vacuum and high temperature (> 673 K) dramatically increased Xe sorption on SWNTs. This phenomenon has been attributed to the removal of functional groups blocking access to sorption sites. Furthermore, according to Dillon et al., degassing under high vacuum and high temperature appears essential to obtain large hydrogen sorption capacities under ambient conditions [19].

The behaviour of carbon nanotubes can be described, in the limit of Henry's law, through the second virial coefficient of adsorption of hydrogen on carbon nanotubes. The second virial coefficient for adsorption can be expressed in terms of the interaction of a single adsorbate molecule with an adsorbent surface $u(r)$,

$$B_{AS} = \int_V \{ \exp[-u(r)/kT] - 1 \} dr.$$

The contribution of physisorption to the adsorption process in nanotubes can thus be studied using a Lennard-Jones surface-molecule interaction with cylindrical symmetry [20], offering insights into the effects of the geometry of the structure on the adsorption process. The cylindrical geometry of the adsorbent leads to a deeper potential well inside individual tubes. The depth of the well changes as a function of the radius of the nanotubes. For small nanotubes, it can reach in principle a minimum of 12.32 kJ/mol. This value is two to

three times larger than the one usually measured for activated carbon (5 kJ/mol). It is however less than the initially reported [13] value of 19.6 kJ/mol. Single-walled nanotubes usually appear as bundles of 50–100 nanotubes. Depending on the radius of the nanotubes and the lattice constant of the bundle, our study of the cylindrical Lennard–Jones potential shows that the interstices between the tubes in a bundle can lead to deeper potential wells than the interior sites of the nanotubes. The contribution from such sites can enhance the second virial coefficient in such a way that at low pressures and in the absence of significant interactions between the nanotubes, the second virial coefficient of closed and opened nanotube bundles will become comparable. These effects are expected to be temperature and pressure dependent. Figure 6 shows that as a function of radius, at fixed lattice spacing, the second virial coefficients of both opened and closed bundles will be almost identical at low temperatures for radii close to twice the Lennard–Jones hydrogen–carbon zero-energy distance parameter σ . At this point a structure, associated with

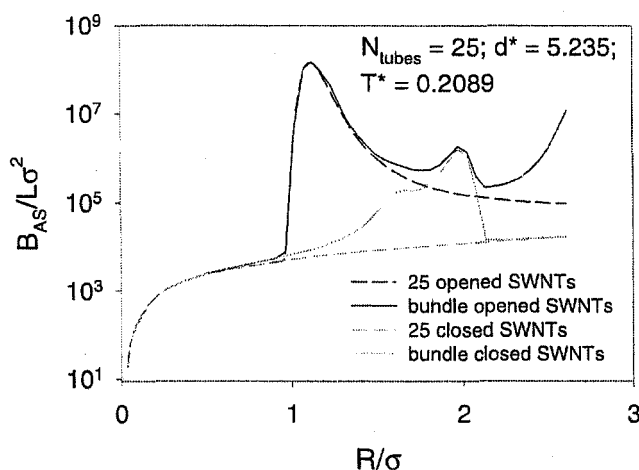


FIGURE 6 Behaviour of the normalized second virial coefficient B_{AS}^* as a function of the normalized radius of the nanotube (for H_2 : $d = 16.7$ Å; $T = 77.4$ K): comparison between opened and closed bundle of 25 nanotubes, and between isolated nanotubes

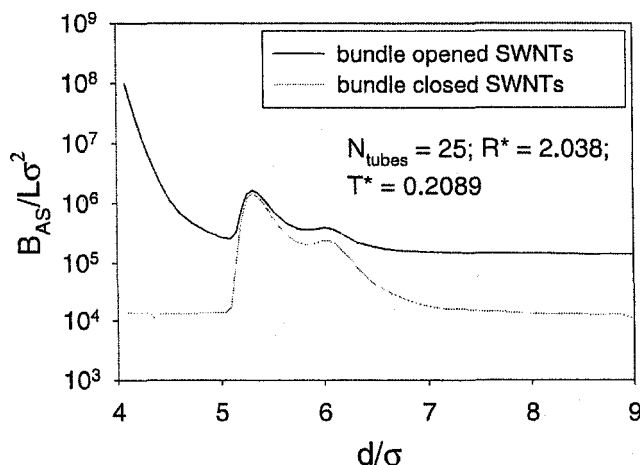


FIGURE 7 Behaviour of the normalized second virial coefficient B_{AS}^* as a function of the lattice constant of the bundle at fixed nanotubes radius (for H_2 : $R = 6.5$ Å; $T = 77.4$ K): comparison between opened and closed bundles of 25 nanotubes

the interstices and absent in isolated nanotubes, dominates the behaviour of the coefficient. Figure 7 shows that if the radius of the nanotubes is set to 2σ , there is a range of bundle lattice spacings where the second virial coefficients of opened and closed bundles become similar. The adsorbed density can thus be affected by changing the spacing between the nanotubes in a bundle [21]. The adsorption process inside the small volume of the interstitial pores is expected, however, to be strongly influenced by adsorbate–adsorbate interactions, in view of the relatively small energy differences between the potential minima of the internal and interstitial sites. The analysis of adsorption in carbon nanotubes in the limit of Henry's law thus yields an interesting and diverse behaviour as a function of temperature, the radius of the nanotubes, and their interactions.

5 Experiments

In order to perform an experimental study of hydrogen sorption on SWNTs, a gravimetric system allowing high vacuum and high temperature in situ degassing was designed and built. The gravimetric sorption approach is based on the mass change measurements of the adsorbent–adsorbate system during the sorption process. Microbalances provide direct and sensitive measurements and are thus well suited to small sample masses such as those typically found for SWNTs. Our 0–1 bar gravimetric system consists of a Cahn RG symmetrical microbalance we fitted inside a vacuum bell system (Denton DV-502A). Pumping was performed using a diffusion pump. A vacuum of 10^{-7} Torr could be achieved in the bell. In order to degas the samples under high vacuum and temperature in an in situ manner, we made a small ceramic furnace, which surrounds the sample holder. Temperature measurements were performed with a type K thermocouple placed inside the furnace. The temperature could be elevated up to 900 K with a programmable power supply allowing ramps ranging from 5 to 15 min. The pressure was read using Penning, Pirani and capacitance gauges, depending on the magnitude of the pressure inside the system. The mass changes and the pressure from the capacitance gauge were recorded with 34401A Hewlett-Packard multi-meters linked to a PC program via RS-232 communication ports. This system has a sensitivity of 1 µg and an accuracy of ± 5 µg. Details of this system and its calibration will be presented elsewhere [22]. In order to verify the performance of the system, cyclic measurements were performed on a pure Ti-6Al-4V (90 wt. % Ti, 6 wt. % Al, 4 wt. % V) sample. As can be seen from Fig. 8, the absorption capacities obtained on this alloy lie between 2.6–2.7 wt. % which is in excellent agreement with the values reported in the literature [23]. We also note that all measurements show very good reproducibility and are consistent with the accuracy of the system.

For adsorption measurements under ambient conditions (1 bar and 295 K), the sample was first placed inside a stainless steel crucible and a similar mass of quartz powder was placed in a tare crucible in order to insure the stability of the microbalance and minimize buoyancy effects. Since experiments were performed at relatively low pressure on small samples, buoyancy errors arising from density differences between the nanotubes and the quartz samples were assumed

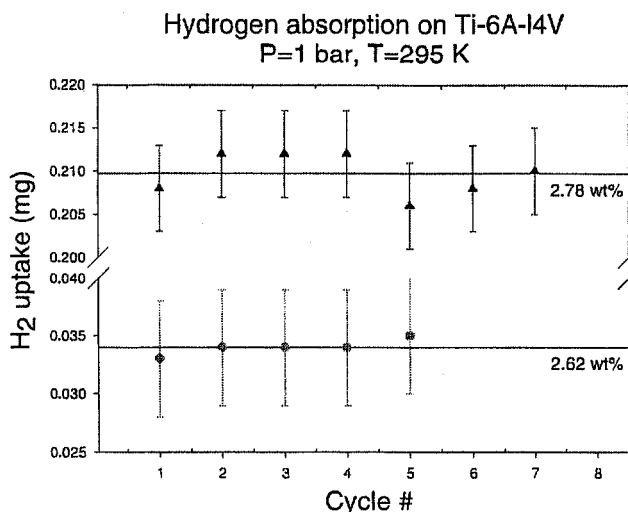


FIGURE 8 Absorption capacity of a Ti-6Al-4V alloy sample measured with the gravimetric system at 1 bar and 295 K with two different sample mass: $m = 7.6$ mg (filled triangles), $m = 1.3$ mg (filled circles). The horizontal lines represent the mean values of the absorption capacities

negligible. The system was then pumped down to 10^{-7} Torr and the sample heated up to 900 K for about 30–60 min. Following this thermal treatment, the system was allowed to cool down slowly to room temperature under vacuum (10^{-7} Torr) for 10–20 h. When the system reached equilibrium at room temperature, UHP (99.999% purity) hydrogen was introduced gradually through a micrometric fine valve up to 1 bar while the adsorbent mass was measured. Finally, the sample was maintained under a pressure of 1 bar for 20–40 min.

For the low temperature adsorption measurements (77 K at 1 bar) and for the determination of the BET specific surface, a commercial volumetric system Quantachrome Autosorb-1 adsorption apparatus was used. Prior to the measurements, the samples were degassed under a 10^{-3} Torr vacuum and 600 K until degassing was complete. Sorption measurements were made with UHP hydrogen and nitrogen while dead volume determination was performed with UHP helium. X-Ray diffraction spectra were measured using a Rigaku X-ray diffractometer with monochromated $\text{Co } K_{\alpha}$ radiation.

The samples tested came from different sources: mainly Hipco and some arc and laser ablation synthesized SWNTs. They were obtained commercially from CNI [24] and Nanolege [25] and also from partner laboratories. Hydrogen sorption experiments were performed on as received samples (CNI, purity > 90% atomic percent SWNT carbon) and on SWNT samples we treated in order to maximize their sorp-

tion capacity. These treatments included purification and activation treatments, metal incorporation and, as a final step, degassing under high vacuum and temperature in an in situ manner.

Purification and activation treatments were aimed mainly at removal of amorphous carbons and metal particles present in the samples and also to create defects in the structure of nanotubes in order to provide access to the internal sorption sites. Purification was performed by soaking the samples in acid or basic solutions heated up to about 370 K during 2 to 20 h. The samples were then dried in air at 325–425 K. Other samples were also oxidized in wet air at 500 K.

Metal incorporation was performed by ultrasonication in H_2SO_4 , HCl or HNO_3 solutions with a Ti-6Al-4V ultrasonication probe and also by soaking in HF solutions containing metals. An ultrasonication treatment was used to cut and open the nanotubes. Owing to cavitations of the ultrasonication probe [26], this procedure also incorporated metal particles in the sample. TGA tests were performed on some samples to determine their metal content and the results are shown in Table 2. Details of ultrasonication and purification/activation treatments, sources of the samples along with hydrogen sorption results are given in Tables 1, 2 and 3.

Hydrogen sorption capacities measured on treated SWNTs samples at 1 bar and 295 K range from ~ 0 to about 1 wt. %. The best hydrogen uptake was obtained on a Ti-incorporated SWNTs sample (at 41 wt. %), namely LCO-L, that yielded 1.1 and 0.9 wt. % as shown in Table 2. Measurements repeated under similar conditions on the LCO-L sample at NREL yielded 1.1 and 0.8 wt. % respectively, in excellent agreement with ours. Considering an absorption capacity of 2.7 wt. % for the incorporated metal alone, we find that this metal could thus account for all the hydrogen uptake of the sample. Furthermore, the hydrogen uptake of this laser-synthesized sample was also comparable to a Hipco sample we treated in a similar manner (BT5-H) that sorbed 0.9 and 1.0 wt. % in the same conditions. X-ray diffraction measurements revealed the presence of titanium dioxide in the SWNTs following ultrasonication as we see from Fig. 9 showing the XRD spectra of a laser-synthesized ultrasonicated sample. Considering that titanium becomes an active hydrogen absorbent following a thermal treatment because of oxide reduction, it is likely that this metal is responsible for most of the hydrogen uptake on our samples. As we can see in Table 2, some samples reached larger hydrogen uptake after longer hydrogen exposure, this is likely due to the slow hydridation of the titanium in ambient conditions. The dispersion of the results may be due partly to the low degree of control of the ultrasonication

Sample (source)	Pre-treatments	H ₂ uptake at 1 bar, 295 K (wt. %)	BET surface area (m ² /g)
BP1-H Hipco (CNI)	purified, as received	~ 0.06	698
BT2-H Hipco (CNI)	HCl/HNO ₃ /V/Pd, air (325 K)	~ 0	443
BT8-H Hipco (CNI)	HF, heated under Ar	0.2 1.7 (1 bar, 77 K)	797
CNT-H Laser (CNI)	purified, as received	0.1*	–

*In situ degassing at 500 K and 10^{-3} Torr

TABLE 1 Sorption capacities of titanium-free samples

Sample (Source)	Pre-treatments	Ultrasonication	Metal content (wt. %)	H ₂ uptake at 1 bar, 295 K (wt. %)
LPA-L Laser ablation	purified	in HNO ₃	–	0.3–0.6*
LPB-L Laser ablation	purified	in HNO ₃	–	0.2–0.3*
LCO-L Laser ablation	purified	in HNO ₃	41	0.9–1.1
CNT-A Arc (Nanoledge)	wet air (500 K)	48 h in HCl	64	0.1–0.2
CNT 46c-A Arc (Nanoledge)	wet air (500 K)	3 h in HCl	–	0.3*
BT1-H Hipco (CNI)	NaOH, air (373 K)	1.5 h in H ₂ SO ₄	–	0.1
NT3-L Laser (CNI)	wet air (500 K)	48 h in HNO ₃	–	0.3
BT4-H Hipco (CNI)	NaOH, vacuum (500 K)	1 h in H ₂ SO ₄	26	0.1–0.3*
BT5-H Hipco (CNI)	NaOH, air (325 K)	24 h in H ₂ SO ₄	–	0.1
NT6-H Laser (CNI)	wet air (500 K)	48 h in HCl	–	0.7 (1 bar, 77 K)
BT7-H Hipco (CNI)	Ti in HF+air (325 K)	–	–	0.9–1.0
AX-21+Ti	–	1.5 h in H ₂ SO ₄	–	1.0 (1 bar, 77 K)
				0.05
				0.1
				~ 0.1

*Equilibrium time > 40 min

TABLE 2 Sorption capacities of metal-incorporated samples

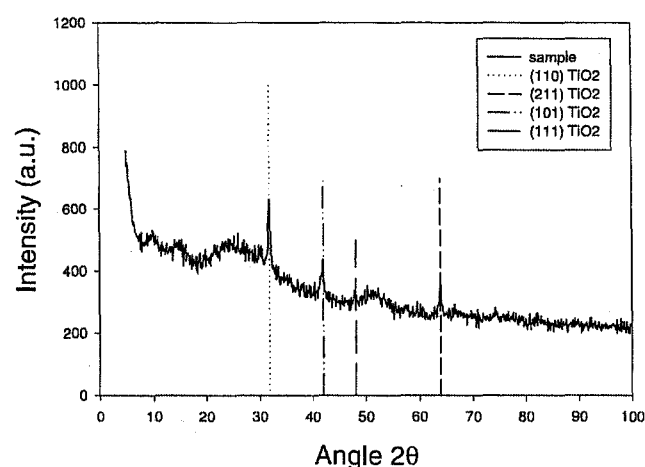


FIGURE 9 XRD spectra of an ultrasonicated SWNTs sample showing the presence of titanium dioxide in the sample

procedure, which may lead to different types of metal particles being incorporated, and to different degrees of alteration of the nanotubes. The surface areas measured range between 400 and 800 m²/g. These values are similar to those reported in literature [27]. On the other hand, as shown in Table 3, preliminary tests revealed that some samples have a much larger BET surface (1100–1500 m²/g) after treatments [28]. One of these samples (BT(X)) sorbed up to 4 wt. % at 1 bar and 77 K, compared to 2.8 wt. % on a large surface area (2800 m²/g) activated carbon. Consequently their hydrogen surface coverage in these conditions is surprisingly large (about two to three times larger than the activated carbon), showing a possible increased interaction with hydrogen. At 1 bar and 295 K,

hydrogen sorption capacities of some titanium-free SWNTs samples are also substantially larger than on high surface area activated carbon as can be seen from Tables 1 and 3.

6 Conclusion

The sorption of hydrogen on carbon structures and nanostructures offers a way to reduce the storage pressure of hydrogen and achieve interesting gravimetric storage densities. The most readily available carbon structures, activated carbon, can achieve reproducible, high gravimetric storage densities under cryogenic operating conditions: 5%–6% at 35 bar and 77 K, in excess of the normal density that would be present in the pore volume under compression at the same temperature and pressure. A fit to the Ono–Kondo lattice–gas approach as proposed by Aharonov et al. can be used to predict the storage properties of a cryosorption storage system as a function of the density, the specific surface of the adsorbant in the temperature range 77–300 K and the pressure range 0–60 bar. This model could be used in principle to describe the adsorption of hydrogen in nanofiber structures, because of the regular layered porous structure of these materials. The experimental investigation of nanofibers and other graphite-like nanostructures has not been encouraging at room temperature, a maximum of about 0.7% at 100 bar and room temperature having been observed. The density adsorbed per unit surface area seems higher than activated carbon, although a large degree of uncertainty about this statement remains due to the small value of the measured adsorbed density and the uncertainty regarding the values of the specific surface for hydrogen.

Sample (Source)	H ₂ uptake 1 bar, 295 K (wt. %)	H ₂ uptake 1 bar, 77 K (wt. %)	BET surface area (m ² /g)	Surface Coverage (77 K) (μg/m ²)
BT(X) Hipco (CNI)	–	3.8	1160	32
BT(9) Hipco (CNI)	0.1–0.2	2.9	1540	19
AX-21	~ 0.01	2.8	2800	10

TABLE 3 Sorption capacities of large surface area SWNTs samples

We performed hydrogen sorption measurements on treated SWNT samples in ambient and cryogenic conditions. Our results show that some titanium-free SWNTs appear to surpass large surface area activated carbons at every temperature investigated. These results suggest that the specific structure of SWNTs can favour hydrogen sorption over the layered graphitic structures typically found on activated carbons. In future work, measurements with a 0–1 bar volumetric system adapted to high vacuum and temperature will be presented along with cross-checked results from the gravimetric and volumetric approaches. Our analysis of the second virial coefficient suggests that the properties of the bundles could influence the adsorption of hydrogen on SWNTs. A significant effect of the interstices could be observed for specific ranges of nanotube radii and bundle lattice constants. Thus, in addition to incorporating with metals, the structure of the bundles may also play a role, and intercalating or modifying the bundles themselves may provide a means to modify the sorption properties. However it is not clear that such effects would influence the sorption properties at high pressure due to adsorbate–adsorbate interactions and the small volume of the interstitial sites.

ACKNOWLEDGEMENTS We gratefully acknowledge the support of Natural Resources Canada, Defence R&D Canada, of the Ministère de la recherche, de la science et de la technologie du Québec, of the Ministère des Ressources Naturelles du Québec, NSERC, and of the Auto21 Network of Centres of Excellence. We wish to thank A. Tessier and A. Adala for their precious help in the realization of the experiments.

REFERENCES

- DOE Technical targets: On-board hydrogen storage systems, U.S. Department of Energy, http://www.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/hydrogen/pdfs/technical_targets.pdf
- R. Chahine, T.K. Bose: *Int. J. Hydrogen Energy* **19**, 61 (1994)
- J.A. Schwartz: Final Report for the Tasks XC-1-1108-1 and XAE-3-13346-01, Nat. Renewable Energy Lab., Golden, CO (1994)
- S. Hynek, W. Fuller, J. Bentley: *Int. J. Hydrogen Energy* **22**, 601 (1997)
- P. Bénard, R. Chahine: *Langmuir* **17**, 1950 (2001)
- G.L. Aranovitch, M.D. Donohue: *Carbon* **33**, 1369 (1995)
- P. Bénard, R. Chahine: *Langmuir* **13**, 808 (1997)
- P. Bénard, R. Chahine: *Int. J. Hydrogen Energy* **26**, 849 (2001)
- A.C. Dillon, M.J. Heben: *Appl. Phys. A* **72**, 133 (2001)
- F.E. Pinkerton, B.G. Wicke, C.H. Olk, G.G. Tibbetts, G.P. Meisner, M.S. Meyer, J.F. Herbst: *J. Phys. Chem. B* **104**, 9460 (2000)
- R.T. Yang: *Carbon* **38**, 623 (2000)
- E. Poirier, R. Chahine, T.K. Bose: *Int. J. Hydrogen Energy* **26**, 831 (2001)
- A.C. Dillon, K.M. Jones, T.A. Bekkedahl, C.H. Kiang, D.S. Bethune, M.J. Heben: *Nature* **386**, 377 (1997)
- Ron Dagani: *Chem. & Eng. News*, **80**, 25 (2002)
- B. Simard, S. Dénommée, D. Ruth, J. Ripmeester, W-F. Du, R. Dutrisac, I. Moudrakowski, C. Ratcliffe, L. Wilson: 11th CHA Conf. Procs., Victoria, B.C. (2001)
- A.C. Dillon, K.E.H. Gilbert, P.A. Parilla, J.L. Alleman, T. Gennett, L. Grigorian, K.M. Jones, M.J. Heben: 14th World Hydrogen Energy Conf., Montreal, QC, Canada, June 9-13 (2002)
- M. Hirscher, M. Becher, M. Haluska, U. Dettlaff-Weglikowska, A. Quintel, G.S. Duesberg, Y.M. Choi, P. Downes, M. Hulman, S. Roth, I. Stepanek, P. Bernier: *Appl. Phys. A* **72**, 129 (2001)
- A. Kuznetsova, D.B. Mawhinney, V. Naumenko, J.T. Yates Jr, J. Liu, R.E. Smalley: *Chem. Phys. Lett.* **321**, 292 (2000)
- A.C. Dillon, K.E.H. Gilbert, J.L. Alleman, T. Gennett, K.M. Jones, P.A. Parilla, M.J. Heben: *Proc. 2001 DOE Hydrogen Rev.*
- G. Stan, M.W. Cole: *Surf. Sci.* **395**, 280 (1998)
- E. Mélançon et al.: unpublished
- E. Poirier et al.: unpublished
- S. Ishiyama, K. Fukaya, M. Eto, N. Miya: *J. Nucl. Sci. Tech.* **37**, 144 (2000)
- <http://www.cnanotech.com>
- <http://www.nanoledge.com>
- M. Hirscher, M. Becher, M. Haluska, F. von Zeppelin, X. Chen, U. Dettlaff-Weglikowska, S. Roth: *J. Alloys Compd.* **356–357**, 433–437 (2003)
- M. Cinke, J. Li, B. Chen, A. Cassell, L. Delzeit, J. Han, M. Meyyappan: *Chem. Phys. Lett.* **365**, 69 (2002)
- L. Lafi, D. Cossement, R. Chahine: *J. Phys. Chem. B*, in press

Gravimetric and volumetric approaches adapted for hydrogen sorption measurements with *in situ* conditioning on small sorbent samples

E. Poirier, R. Chahine,^{a)} A. Tessier, and T. K. Bose

Institut de recherche sur l'hydrogène, Université du Québec à Trois-Rivières, C.P. 500 Trois-Rivières, QC, Canada G9A 5H7

(Received 4 December 2004; accepted 20 February 2005)

We present high sensitivity (0 to 1 bar, 295 K) gravimetric and volumetric hydrogen sorption measurement systems adapted for *in situ* sample conditioning at high temperature and high vacuum. These systems are designed especially for experiments on sorbents available in small masses (mg) and requiring thorough degassing prior to sorption measurements. Uncertainty analysis from instrumental specifications and hydrogen absorption measurements on palladium are presented. The gravimetric and volumetric systems yield cross-checkable results within about 0.05 wt % on samples weighing from (3 to 25) mg. Hydrogen storage capacities of single-walled carbon nanotubes measured at 1 bar and 295 K with both systems are presented. © 2005 American Institute of Physics. [DOI: 10.1063/1.1891647]

I. INTRODUCTION

The adsorption of a gas by a solid is characterized by a higher concentration of gas molecules in the vicinity of the surface of a solid than in the bulk gas phase. Under certain pressure and temperature conditions, the total amount of gas molecules in the adsorbed and gaseous phases can exceed that present in a single gaseous phase under the same conditions.

In the field of vehicular applications, materials adsorbing large amounts of hydrogen could be used to increase the energy density of hydrogen storage systems for fuel cell vehicles. The knowledge of the hydrogen adsorption properties of materials is critical in this case. Reports^{1,2} that carbon nanostructures could sorb large amounts of hydrogen under moderate pressure and temperature conditions have prompted several gas sorption investigations on these materials. However, the reported hydrogen storage capacities of carbon nanostructures spread over several orders of magnitude, ranging from less than 1 wt % to tens of wt %.³⁻⁵ The controversy on the subject has revealed the need for sorption measurement systems having sufficient accuracy for measurements on laboratory-scale prepared materials and adapted for thorough *in situ* degassing.

As the mass of the sorbent sample diminishes, the relative uncertainty of the sorption measurements increases. In order to get unambiguous results for typical nanostructure samples sorbing tens of micrograms of gas, measurement systems accurate at the microgram scale are required. The sorbent-sorbate interaction is generally enhanced when the sorbent has clean and active sorption sites. The activation of nanotubes by thorough conditioning under high vacuum and temperature was reported to dramatically increase gas sorption on single-walled carbon nanotubes (SWNTs)⁶ and is es-

sential for producing room temperature sorption.⁷ Furthermore, the presence of contaminants that can be preferentially sorbed by the sample can lead to overestimations in gravimetric sorption measurements,^{8,9} the mass variation associated with their sorption being virtually indistinguishable from that of hydrogen. This phenomenon shows the relevance of cross-checking gravimetric measurements with less contamination-sensitive measurements.

These considerations have led us to develop highly accurate volumetric and gravimetric systems adapted for *in situ* high vacuum and temperature conditioning. In this article, after describing both the gravimetric and volumetric systems, the major sources of error are identified and the uncertainties of both systems are estimated theoretically and experimentally. Hydrogen sorption results obtained on carbon nanotubes are also presented.

II. EXPERIMENTAL METHODS

A. Flow-based volumetric sorption approach

The volumetric approach is based on the determination of the excess amount of gas in a volume containing a sorbent

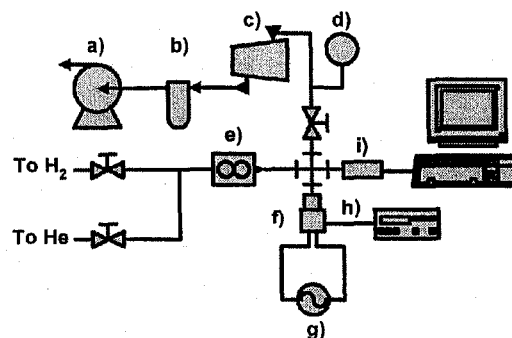


FIG. 1. Schematic view of the volumetric system: (a) primary pump; (b) copper mesh filter; (c) turbomolecular pump; (d) ion gauge; (e) mass-flow-controller; (f) sample cell; (g) power source; (h) platinum resistance thermometer; and (i) pressure transducer.

^{a)} Author to whom correspondence should be addressed; electronic mail: richard_chahine@uqtr.ca

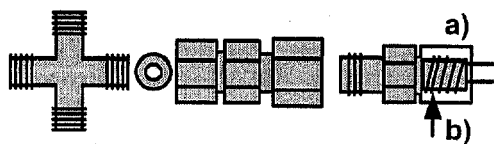


FIG. 2. Details of the sample cell at connections: (a) stainless steel sample holder with electrical feed-through and (b) quartz sample holder surrounded with a nichrome heating element.

at given pressure and temperature. The excess is the amount of gas present over that which would be present in a reference system of the same volume at the same (P, T) but with no sorption. In this approach, also called gas adsorption manometry,¹⁰ the magnitude of isothermal sorption is directly determined from pressure measurements. This approach is less vulnerable to contaminants in the sorbate gas than the gravimetric method because of the contaminants' negligible partial pressure. For example, by supposing that contaminants are sorbed entirely, their amount in a gas should exceed ≈ 340 PPM in order to cause a pressure variation larger than the accuracy of the transducer used in our experiments (described below). For comparison, UHP (ultra-high purity) gas contains about 10 PPM of contaminants. Also, for a given sample size, the sensitivity of a volumetric system is maximized when the amount of gas sorbed is large comparatively to that occupying the dead space volume. In the present volumetric system, the sensitivity is increased by reducing the dead space volume through the use of a relatively small sample cell (≈ 17 ml) and a sensitive pressure gauge. Owing to the reduction of gas flow conductance as the volume of the system decreases, a compromise between the ultimate vacuum reached in the system and its sensitivity was made.

The traditional volumetric method is based on successive gas expansions between a reference cell and a sorbent-containing cell of known volumes. Essentially, the excess adsorption is calculated from the difference between the amount of gas depleted from the reference cell and that occupying the dead space volume after each expansion. Helium is used for dead space measurements since it is sorbed to a negligible extent at ambient conditions (1 bar, 295 K). In the flow-based approach, amounts of gas are measured by integrating a constant gas flow over the time period required to fill the sample cell. The hydrogen excess sorption is then calculated from the difference between the amount of hydrogen and helium sent to the sorbing system under the same flow, pressure, and temperature conditions. The mass-flow approach does not involve any reference volume and errors associated with the determination of this volume are thus avoided. Also, the absence of a reference cell helps to increase the sensitivity of the system through the reduction of the total volume. On the other hand, flow transients associated to the starting of the mass-flow-controller renders this approach less adaptable for plotting isotherms.

The amount of gas dn sent in a closed volume at constant flow Q and temperature T during a time interval dt can be written as $dn = Qdt$. Consequently, under the same conditions, the excess hydrogen sorption between pressures P_1 and P_2 can be determined from the difference between the

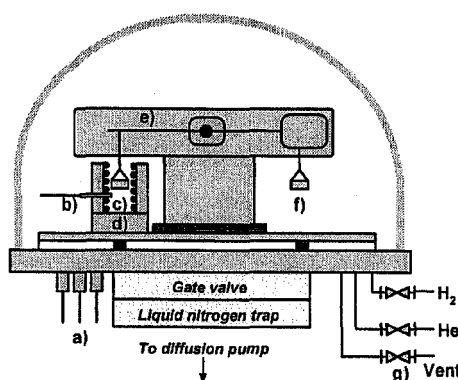


FIG. 3. Schematic view of the 0–1 bar gravimetric system: (a) vacuum gauges; (b) type K thermocouple; (c) sample holder; (d) heating system; (e) microbalance beam; (f) tare holder; and (g) valves.

amount of hydrogen and helium sent to a sorbent-containing cell according to the relation

$$n_a(P_1 \rightarrow P_2, T) = Q_{H_2} t_{H_2} - Q_{He} t_{He}, \quad (1)$$

where t_x is the time required to fill the system with the specific gas from P_1 to P_2 . Furthermore, using the real gas law $\rho = P(ZRT)^{-1}$, the flow of gas during the filling of a closed volume V_m maintained at temperature T can be related to the slope of the pressure variation as function of time according to

$$Q = \frac{dn}{dt} = V_m \left(\frac{\partial \rho}{\partial t} \right)_T = \frac{V_m}{ZRT} \left(\frac{dP}{dt} \right), \quad (2)$$

where ρ and P are the density and the pressure of the gas inside the volume V_m and $Z \approx 1$ is the compressibility factor.¹¹ The mass-flow controller can thus be calibrated from pressure and time measurements during the filling at constant flow of a precisely known volume. Conversely, knowing Q , any volume can be measured from Eq. (2). For mass-flow controllers sensitive to the thermal properties of gases, the flows Q must be determined for each gas used in the experiments.

B. Description of the system

The volumetric system, shown schematically in Fig. 1, consists of a 17 ml stainless steel sample cell connected to a (0 to 5) Std ml/min thermal mass-flow-controller (Datametrics model 825, accuracy 1% full-scale (F.S.), repeatability $\pm 0.15\%$ F.S.), a (0 to 25) psi pressure transducer (Mensor 6010, accuracy 0.02% F.S.), and a turbomolecular pump (Varian V-250). The sample cell, shown in Fig. 2, includes a heating element connected to an electrical feed and can be isolated from the pump with a Swagelok toggle valve.

Pressure is read as a function of time using a RS-232 communication port. The system is installed in a temperature-controlled enclosure (± 0.2 K) and the ambient temperature is measured with a platinum resistance thermometer fixed to the sample cell. The mass-flow controller is cooled down with a fan in order to minimize temperature gradients during its operation. The sample cell can be pumped down to $\sim 10^{-5}$ Torr as verified with a vacuum gauge placed at the same position. The degassing tempera-

TABLE I. Results of gravimetric hydrogen absorption tests performed on several masses of palladium.

Sample mass (mg)	Number of measurements	Hydrogen uptake		Accuracy (mg)	Reproducibility (mg)
		$m_{av}(\text{mg})$	Hwt% _{av}		
3.3	10	0.022	0.66	0.001	0.002
5.0	12	0.034	0.68	<0.001	0.003
14.98	12	0.098	0.65	0.005	0.003
24.97	12	0.168	0.67	0.003	0.007

ture is estimated from the calibration curve of the internal cell temperature as a function of the current supplied to the heating element. This curve was obtained by placing a thermocouple inside the sample reactor during a heating ramp.

C. Sources of error

The major sources of error in the present volumetric approach are associated with the flow and the time measurement. Since experiments are performed systematically in constant and moderate (P, T) conditions, as measured with accurate instruments, uncertainties arising from these quantities are negligible. According to its specification, the (0 to 5) Std ml/min Datametrics 825 mass-flow controller has an accuracy of 1% F.S. and a repeatability of $\pm 0.15\%$ F.S. Since excess sorption is a differential measurement between two quantities obtained in similar flow conditions, accuracy-related errors are assumed to cancel owing to their systematic nature. The repeatability is then taken as the major source of uncertainty. Furthermore, considering a sampling period of 1 s, the time measurement error Δt can be taken as ≈ 0.7 s. The resultant maximum uncertainty on the amount of gas sorbed ΔV_a can be approximated according to

$$\Delta V_a \approx |\Delta Q_{H_2} t_{H_2}| + |\Delta Q_{He} t_{He}| + |Q_{H_2} \Delta t| + |Q_{He} \Delta t|, \quad (3)$$

where $\Delta Q \approx 0.0075$ Std ml/min (0.15% F.S.) and $\Delta t = 0.7$ s. The hydrogen and helium flows are 1.05 Std ml/min and 1.50 Std ml/min, respectively. The typical time durations Δt required to fill the sample cell at ambient conditions are about 15 and 10.5 min, respectively. These values yield an uncertainty on the volume of gas sorbed of $\Delta V_a = 0.22$ Std ml or 20 μg . This uncertainty is consistent with the maximum value obtained experimentally (18 μg), as will be shown later.

D. Gravimetric sorption approach

The gravimetric sorption approach is based on the measurement of the mass of the sorbent and that of the sorbent-sorbate systems. The gravimetric approach provides a direct

and sensitive measurement of the gas uptake through the use of a microbalance and is more adaptable to high vacuums. However, hydrogen purity and system degassing become important factors with this method. As mentioned earlier, contaminants can mimic hydrogen sorption and lead to sorption overestimation. In order to minimize contamination, the system includes a chamber that can be pumped down to a high vacuum prior to measurements. Also, the measurements are performed with ultra-high purity hydrogen gas (UHP, 99.999% purity).

E. Description of the system

The gravimetric system shown in Fig. 3 consists of a symmetrical beam microbalance (Cahn RG electrobalance) having a 1 μg sensitivity that we placed inside the chamber of a high vacuum sputtering system (Denton DV-502A). Pumping is accomplished with a diffusion pump, and a pressure of $\sim 10^{-7}$ Torr can be reached on the sample. A liquid nitrogen trap ensures that no oil vapor from the diffusion pump contaminates the vacuum chamber. The sample and tare holders are made of similar stainless steel bucket-type crucibles. Heating is performed *in situ* with a 1 mm diameter nichrome wire element placed around the sample holder. The temperature can be increased gradually up to ≈ 900 K with a programmable power supply at rates of (1 to 3) K/s. The temperature is measured with a type K thermocouple placed inside the furnace 2 mm from the bottom of the sample pan. The full range of pressures is read with Penning, Pirani, and capacitance gauges. A fine micrometric valve allows for the slow introduction of gas into the chamber with minimal disturbance. The electronic circuit of the microbalance yields a 1 mV tension output for a 1 μg mass variation. The pressure data measured with the capacitance gauge and the mass data are collected on a PC via 6 $_{1/2}$ -digit multimeters (Hewlett-Packard 34401A).

TABLE II. Results of volumetric hydrogen absorption tests performed on several masses of palladium.

Sample mass (mg)	Number of measurements	Hydrogen uptake		Accuracy (mg)	Reproducibility (mg)
		$m_{av}(\text{mg})$	Hwt% _{av}		
3.0	10	0.021	0.70	<0.001	0.003
15.0	20	0.099	0.66	0.004	0.010
21.3	10	0.145	0.68	0.001	0.006
25.6	15	0.162	0.63	0.013	0.005

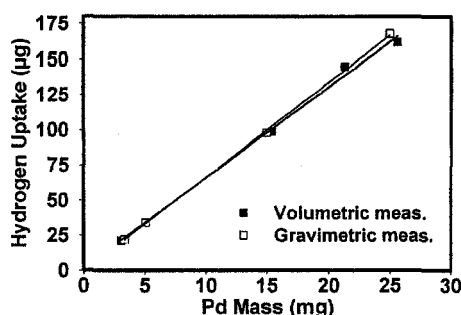


FIG. 4. Linear fits of the amount of hydrogen absorbed as function of Pd mass, as measured with the volumetric and the gravimetric systems.

F. Sources of error

The major sources of error observed in the gravimetric approach are related to buoyancy, thermal, and mechanical disturbances. The buoyancy effect arises from the force exerted by the volume of fluid displaced by the sample and increases with the fluid density. The apparent mass variation m_b arising from the buoyancy force on a symmetrical beam microbalance is given by the relationship¹²

$$m_b = M\rho \Delta V = M\rho \left(\frac{m_s}{\rho_s} - \frac{m_c}{\rho_c} \right), \quad (4)$$

where m_s and m_c are the mass of the sample and tare, respectively, while ρ_s and ρ_c are their densities, ρ is the gas phase density, and M is the molar mass of the gas. Buoyancy causes a systematic error that is minimized by tarring the sample with an equal mass of nonsorbing material having a density similar to that of the sorbent. We used fused quartz for tarring since it is inert in hydrogen and has a density¹³ of 2.2 g/ml, which is close to that of the investigated carbon materials (≈ 1.9 g/ml). Considering a typical 10 mg carbon sample having a 1.9 g/ml density tarred with quartz at 1 bar and 295 K, the buoyancy force, according to Eq. (4), would lead to an apparent mass $m_b \sim 0.1 \mu\text{g}$, which is one order of magnitude smaller than the sensitivity of the microbalance ($1 \mu\text{g}$). In addition to buoyancy correction, which is relatively small for the present gas phase densities, tarring also seems to improve the stability of the microbalance by minimizing the net force on it; it is thus performed systematically for each measurement.

The presence of temperature gradients in the gas phase causes convection currents at pressures where essentially molecular collisions dominate, and thermomolecular flows¹⁴ at lower pressures. For pressures at which the mean free path exceeds a characteristic length of the system, the pressure P_1 and P_2 in the regions at absolute temperatures T_1 and T_2 are related by the Knudsen law¹⁵

$$\frac{P_1}{P_2} = \sqrt{\frac{T_1}{T_2}}. \quad (5)$$

For example, considering a system at $P_1 = 1 \times 10^{-4}$ Torr and $T = T_1$ with some components (e.g., furnace) at $T_2 = 2T_1$. The resulting pressure difference according to Eq. (5) would be for $P_2 - P_1 \approx 4 \times 10^{-5}$ Torr; the equivalent of about $50 \mu\text{g}/\text{cm}^2$. This effect is likely the cause of a noisy mass reading of several micrograms we observed when hydrogen

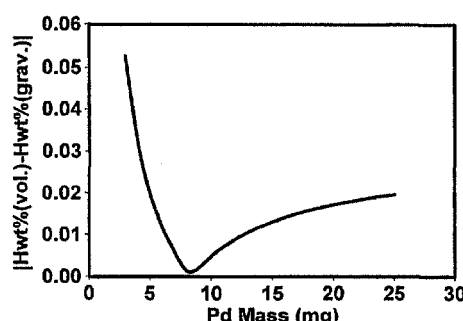


FIG. 5. Difference between calculated gravimetric and volumetric hydrogen uptakes as calculated from the linear regressions.

was introduced gradually in the minutes following heat treatment. Furthermore, the stabilization of the mass reading following such thermal disturbances can take a long time, and therefore the system is allowed to reach room temperature on long equilibrium periods (hours) prior to gas introduction. To minimize mechanical disturbances, the system is leveled and fixed firmly on antivibration cushions. In the following section, an experimental determination of the uncertainties along with hydrogen sorption results on carbon nanotubes samples are presented.

III. EXPERIMENTATION

A. Hydrogen absorption measurement on palladium

The uncertainties of both volumetric and gravimetric systems were estimated experimentally from cyclic hydrogen absorption measurements on palladium at 1 bar and 295 K. The advantages of this approach are that absorption capacities measured using both systems can readily be compared and thus test their cross-checking capability and, by using Pd (an absorbent), it provides a realistic insight on the behavior of the systems. Palladium forms a stable hydride phase characterized by a 0.68 wt % hydrogen capacity at ambient conditions, can be activated by cycling at ambient temperature and is relatively immune to small amounts of oxygen and water.¹⁶ The calibration was performed on Pd samples weighing between 3 and 25 mg (Alfa Aesar 0.25–0.55 μm powder, purity: 99.95%). UHP grade hydrogen and helium were used.

Prior to volumetric measurements, the mass-flow controller was calibrated according to Eq. (2) by performing several filling tests on a 220 ml calibrated stainless steel volume. The Q values measured for constant mass-flow-controller settings are 1.05 Std ml/min for hydrogen and 1.50 Std ml/min for helium. For absorption measurements, a weighed sample is first placed inside the sample cell and degassed under a $\sim 10^{-5}$ Torr vacuum. Hydrogen is then introduced gradually up to 1 bar at a rate of 1.05 Std. ml/min at constant temperature while the pressure is measured as function of time. Thereafter, the dead space volume is measured in a similar manner with helium, and the hydrogen excess sorption is calculated from Eq. (1). For gravimetric measurements, the Pd samples are first placed on the microbalance, tarred with stainless steel¹⁷ and degassed by pumping the system down to $\sim 10^{-7}$ Torr. The hydrogen is

TABLE III. Hydrogen storage capacities of different SWNT samples measured using the gravimetric and volumetric systems. The preparation indicates the type of acid used for ultrasonication along with the durations of the ultrasonication treatment, t_{ex} stands for the hydrogen exposure durations.

Gravimetric method				Volumetric method		
Sample/preparation	Sorption (Hwt %)	t_{ex} (min)	Mass (mg)	Sorption (Hwt %)	t_{ex} (min)	Mass (mg)
CNT-Ti HNO ₃ 48 h	0.09–0.3	25–120	26.8	0.09	120	13.6
CNT-Ti (a) HCL 48 h	0.1–0.2	30–190	18.5	0.08	120	17.1
CNT-Ti (b) HCL 48 h	0.05–0.2	30–500	36.0	0.15	120	36.7
CNT-Pristine	≈0	25–35	3.0	0.04	15	10.5

then introduced slowly (in a manner to minimize mass disturbances) up to 1 bar with the micrometric valve and the sorbent-sorbate mass is measured. The mass gain of the sample during hydrogen exposure is assumed to be due to hydrogen sorption. For both methods, the experiments were repeated at least ten times on each of four Pd samples weighing between 3 and 25 mg. Also, preliminary cyclic absorption tests consisting of alternate vacuum/hydrogen exposures were performed to activate the Pd samples up to the expected hydrogen absorption capacity. Results are presented and discussed in details in Sec. IV.

B. Hydrogen sorption experiments on single-walled carbon nanotubes

Owing to their curvature¹⁸ and their relatively large surface areas^{19,20} reaching hundreds of m²/g, single-walled carbon nanotubes have interesting sorbent properties. Furthermore, it has been reported that ultrasonication treatments with a Ti6Al4V probe incorporates metal particles into the tubes and favors large hydrogen uptakes at ambient conditions.⁷ These promising results were, however, contradicted²¹ and we decided to investigate hydrogen sorption on metal-incorporated SWNTs samples. Purified SWNTs samples were incorporated with Ti6Al4V by ultrasonication in acid or base solutions with a Ti6Al4V ultrasonic probe. Most of our results and details of these investigations have been published elsewhere.²⁰ Further results obtained with both gravimetric and volumetric systems are presented below.

For volumetric measurements, the sample is first weighed and placed inside the sample cell. The sample is then degassed *in situ* under $\sim 10^{-5}$ Torr at 900 K. When degassing is complete, the system is allowed to cool down to room temperature under vacuum. UHP hydrogen is then gradually introduced in the sample cell up to 1 bar at a rate of 1.05 Std. ml/min. The dead space volume is measured in a similar manner using helium. In addition, during sorption experiments, the final pressure P_2 was monitored for (15 to 120) min following the filling of the sample cell to take into account possible long sorption equilibrium times. In this case, the relative pressure drop is related to the fraction of the gas phase that is sorbed, and the corresponding amount of gas is added to the hydrogen uptake. In order to take into account any mass variations during the experiments, the

mass of the sample is measured once again at the end of the experiment.

For gravimetric measurements, the sample is first placed on the microbalance, tarred with quartz, and degassed under 900 K and $\sim 10^{-7}$ Torr for (30 to 60) min. The system is then allowed to cool down slowly to room temperature (≈ 295 K) under vacuum ($\sim 10^{-7}$ Torr). Finally, UHP hydrogen is introduced in the chamber up to 1 bar and the hydrogen uptake is measured.

IV. RESULTS AND DISCUSSION

A. Hydrogen absorption measurements on Pd and uncertainty analysis

The hydrogen uptake on palladium samples measured with the gravimetric and the volumetric systems are summarized along with the corresponding uncertainties in Tables I and II. The absorption capacities are reported in the common Hwt % notation defined as $\text{Hwt \%} = m_{\text{H}} / (m_{\text{H}} + m_{\text{S}}) \times 100$, where m_{H} is the mass of hydrogen sorbed and m_{S} is the mass of the sample. The uncertainties are reported in terms of (i) the standard deviation of a set of absorption measurements on a given Pd mass and (ii) the difference between the average value of a set of measurements on a given Pd mass with the accepted reference value. These quantities will, respectively, be referred to as the reproducibility and the accuracy.

The measured absorption capacities range from about (0.63 to 0.70) wt % and are in good agreement with the accepted experimental value (0.68 wt %).²² We observe that both systems have similar reproducibilities on the investigated Pd mass range; the average reproducibility is 4 μg in the case of the gravimetric system and 6 μg for the volumetric system. The accuracy reaches maximum values of about 5 μg for the gravimetric system and 13 μg for the volumetric system. Our calculations from instrumental specifications (Sec. II C) yielded a maximum uncertainty of 20 μg for the volumetric system; this value corresponds well to the sum of the reproducibility and accuracy measured on this system that has a maximum value of 18 μg (on the 25 mg sample). Furthermore, the measured reproducibility and accuracy are fairly independent of the sample mass and the systems are thus stable from that point of view.

From the linear regression of the total amount of gas sorbed as a function of the Pd mass shown in Fig. 4, we can see that both gravimetric and volumetric systems behave linearly within their uncertainty limits on the investigated mass

range. Also, we note that the hydrogen uptakes measured on the ~ 3 mg Pd samples lie on the linear regression curves, suggesting that the systems could perform accurate sorption measurements on very small sample giving that they sorb sufficiently.

The degree of consistency between the gravimetric and the volumetric approaches is estimated from the absolute difference between the sorption capacities calculated from the linear regressions. The absolute Hwt % difference between the systems, plotted as function of the Pd mass in Fig. 5, lies between about 0.05 and 0.02 wt % in the studied Pd mass range. These differences can be easily explained by the previously assessed uncertainties of each system, and therefore both gravimetric and volumetric systems yield comparable measurements.

B. Hydrogen sorption capacities of SWNTs

Measurements from both methods show that the sorption capacities of the Ti-incorporated SWNTs samples studied lie between about 0.1 and 0.3 wt % at 1 bar and 295 K (Table III). The Ti-free sample (pristine) has an insignificant sorption capacity. These cross-checked sorption capacities are thus clearly far below some previously reported values reaching several wt % storage capacities on similar samples. Furthermore, thermogravimetric analysis experiments revealed that the Ti content of the present metal-incorporated SWNTs samples lies between 26 and 64 wt %. Considering that titanium alone can absorb up to ≈ 4 wt % at 295 K and 1 bar,¹⁶ most of the hydrogen uptake on Ti-incorporated SWNTs samples can be explained by the formation of titanium hydride. The differences between the results can be explained by the uncertainties on the measurements and the relatively small hydrogen uptake measured on each sample. The history of the samples (degree of activation) could also have influenced their storage capacities together with their kinetics of sorption.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors wish to thank Atef Adala for technical assistance, and Natural Resources Canada, the Natural Sci-

ences and Engineering Research Council of Canada, Hydrogenics, and Auto21 Network of Centers of Excellence for their financial support.

- ¹ A. C. Dillon, K. M. Jones, T. A. Bekkedahl, C. H. Kiang, D. S. Bethune, and M. J. Heben, *Nature (London)* **386**, 377 (1997).
- ² C. Liu, Y. Y. Fan, M. Liu, H. T. Cong, H. M. Cheng, and M. S. Dresselhaus, *Science* **286**, 1127 (1999).
- ³ A. C. Dillon and M. J. Heben, *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.* **72**, 133 (2001).
- ⁴ M. Hirscher, M. Becher, M. Haluska, F. von Zeppelin, X. Chen, U. Dettlaff-Weglikowska, and S. Roth, *J. Alloys Compd.* **356–357**, 433 (2003).
- ⁵ F. Lamari Darkrim, P. Malbrunot, and G. P. Tartaglia, *Int. J. Hydrogen Energy* **27**, 193 (2002).
- ⁶ A. Kuznetsova, D. B. Mawhinney, V. Naumenko, J. T. Yates, Jr., J. Liu, and R. E. Smalley, *Chem. Phys. Lett.* **321**, 292 (2000).
- ⁷ A. C. Dillon, K. E. H. Gilbert, J. L. Alleman, T. Gennett, K. M. Jones, P. A. Parilla, and M. J. Heben, *Proceedings of the 2001 DOE Hydrogen Program Review* (Golden, CO, 2001).
- ⁸ F. E. Pinkerton, B. G. Wicke, C. H. Olk, G. G. Tibbetts, G. P. Meisner, M. S. Meyer, and J. F. Herbst, *J. Phys. Chem. B* **104**, 9460 (2000).
- ⁹ R. T. Yang, *Carbon* **38**, 623 (2000).
- ¹⁰ J. Rouquerol, K. Sing, and F. Rouquerol, *Absorption by Powders and Porous Solids* (Academic, London, 1999), p. 53.
- ¹¹ According to NIST (NIST Standard Reference Database 12, version 5.0), at 295 K and for pressures varying from (0 to 1) bar, the compressibility factor Z varies from 1 to 1.000 620 for hydrogen and from 1 to 1.000 472 for helium.
- ¹² E. Robens, J. U. Keller, C. H. H. Massen, and R. Staudt, *J. Therm. Anal. Calorim.* **55**, 383 (1999).
- ¹³ *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 49th ed., edited by Robert C. Weast (The Chemical Rubber Co., Cleveland, 1968), Chap. F, p. 57.
- ¹⁴ C. H. Massen and J. A. Poulis, in *Microweighing in Vacuum and Controlled Environments*, edited by A. W. Czanderma (Elsevier Scientific, Amsterdam, 1980), p. 101.
- ¹⁵ J. A. Poulis and J. M. Thomas, *J. Sci. Instrum.* **40**, 95 (1963).
- ¹⁶ <http://hydpark.ca.sandia.gov/>
- ¹⁷ At 295 K and 1 bar, the magnitude of the buoyancy force arising from the density difference between Pd and steel lead to a negligible effect.
- ¹⁸ M. K. Kostov, H. Cheng, A. C. Cooper, and G. P. Pez, *Phys. Rev. Lett.* **89**, 146105 (2002).
- ¹⁹ R. Basca, C. Laurent, R. Morishima, H. Suzuki, and M. Le Lay, *J. Phys. Chem. B* **108**, 12718 (2004).
- ²⁰ E. Poirier, R. Chahine, P. Bénard, D. Cossement, L. Lafi, E. Mélançon, T. K. Bose, and S. Désilet, *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.* **78**, 961 (2003).
- ²¹ M. Hirscher *et al.*, *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.* **72**, 129 (2001).
- ²² F. D. Manchester, A. San-Martin, and J. M. Pitre, in *Phase Diagrams of Binary Hydrogen Alloys*, edited by F. D. Manchester (ASM International, Materials Park, 2000), p. 160.

Hydrogen Adsorption Measurements and Modeling on Metal-Organic Frameworks and Single-Walled Carbon Nanotubes

E. Poirier, R. Chahine,* P. Bénard, L. Lafi, G. Dorval-Douville, and P. A. Chandonia

*Institut de recherche sur l'hydrogène, Université du Québec à Trois-Rivières,
C.P. 500 Trois-Rivières (Québec), G9A 5H7, Canada*

Received April 27, 2006. In Final Form: July 22, 2006

Hydrogen adsorption measurements on Al-, Cr-, and Zn-based metal-organic frameworks (MOFs) and single-walled carbon nanotubes (SWNTs) are presented. The measurements were performed at temperatures ranging from 77 to 300 K and pressures up to 50 atm using a volumetric approach. The maximum excess adsorption at 77 K ranges from 2.3 to 3.9 wt % for the MOFs and from 1.5 to 2.5 wt % for the SWNTs. These values are reached at pressures below 40 atm. At room temperature and 40 atm, modest amounts of hydrogen are adsorbed (<0.4 wt %). A Dubinin–Astakhov (DA) approach is used to investigate the measured adsorption isotherms and to retrieve energetic and structural parameters. The adsorption enthalpy averaged over filling is about 2.9 kJ/mol for the MOF-5 and about 3.6–4.2 kJ/mol for SWNTs.

1. Introduction

The adsorption of hydrogen on nanomaterials is widely studied for hydrogen storage applications.¹ In recent years, several novel carbon-based microporous materials such as single-walled carbon nanotubes (SWNTs)² and metal-organic frameworks (MOFs)³ have been proposed as promising adsorbents for hydrogen. The interest in these materials lies in the fact that they can be optimized for hydrogen storage through various physical and chemical processes. They may also exhibit interesting surface phenomena associated with the nanoscale. The characterization of the energetic and structural parameters constitutes an important step in understanding the behavior of hydrogen in these systems and the mechanisms involved. These parameters can help determine the hydrogen storage properties of these materials.

SWNTs can exhibit a high specific surface area⁴ and store substantial amounts of hydrogen at cryogenic temperatures. Ye et al.⁵ measured up to 8 wt % adsorption at ~120 atm and 80 K on crystalline ropes of SWNTs. Pradhan et al.⁶ found that SWNTs can reversibly store 6 wt % hydrogen at 77 K and 2 atm. Hydrogen uptakes ranging from about 1 to 2.4 wt % under cryogenic conditions were also reported.^{7–9} On the other hand, these materials seem to store small amounts of hydrogen under ambient conditions (<1 wt %).^{10,11} Because of the small mass typically available for these adsorbents, measurements must be performed with instruments of sufficient sensitivity.¹² In addition,

the synthesis and preparation of the samples can influence substantially adsorption on SWNTs. It has been shown¹³ that thermal treatments can enhance the adsorption properties of SWNTs by removing guest species blocking access to adsorption sites.

Metal-organic frameworks represent a relatively new family of structured microporous materials constituted by a network of transition-metal ions bridged by organic ligands. These materials recently came out as interesting adsorbents owing to their favorable microporosity, large apparent surface area, which can reach up to 5000 m²/g,¹⁴ and adsorption capacity of 7.5 wt % at 77 K and 60 atm. Among the investigated MOFs for hydrogen storage are the Zn-, Cr-, or Al-based benzenedicarboxylate (BDC). Several groups have performed hydrogen adsorption measurements on MOF-5, a Zn₄O(BDC)₃ compound also referred to as IRMOF-1. Rosi et al.³ have obtained a maximum, reversible hydrogen uptake of 4.5 wt % at 78 K under 1 atm and of about 1 wt % at 295 K and 20 atm. Dailly et al.¹⁵ measured an uptake of 4.3 wt % at 77 K and 30 atm on the same adsorbent. Férey et al.¹⁶ measured the hydrogen storage capacities of nanoporous Al(OH)BDC and Cr(OH)BDC materials denoted as MIL-53. The Al- and Cr-based samples, respectively, adsorbed 3.8 and 3.1 wt % when exposed to hydrogen at 77 K and 15.8 atm. Both samples exhibited a hysteresis, and adsorption capacities of 1.8 and 2.2 wt % were recoverable from the Cr- and the Al-based samples, respectively, by desorption down to 0.1 atm.

At high enough coverage, adsorption on microporous adsorbents can usually be described by the Dubinin–Astakhov (DA) model. The model has been applied to SWNTs for structural

* To whom correspondence should be addressed. Tel.: 1-819-376-5108; fax: 1-819-376-5164; e-mail: Richard.Chahine@uqtr.ca.

- (1) Fichtner, M. *Adv. Eng. Mater.* **2005**, *7* (6), 443–455.
- (2) Dillon, A. C.; Jones, K. M.; Bekkedahl, T. A.; Kiang, C. H.; Bethune, D. S.; Heben, M. J. *Nature* **1997**, *386*, 377–379.
- (3) Rosi, N. L.; Eckert, J.; Eddaoudi, M.; Vodak, D. T.; Kim, J.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M. *Science* **2003**, *300*, 1127–1129.
- (4) Lafi, L.; Cossement, D.; Chahine, R. *Carbon* **2005**, *43*, 1347–1357.
- (5) Ye, Y.; Ahn, C. C.; Witham, C.; Fultz, B.; Liu, J.; Rinzler, A. G.; Colbert, D.; Smith, K. A.; Smalley, R. E. *Appl. Phys. Lett.* **1999**, *74* (16), 2307–2309.
- (6) Pradhan, B. K.; Harutyunyan, A.; Stojkovic, D.; Zhang, P.; Cole, M. W.; Crespi, V.; Goto, H.; Fujiwara, J.; Eklund, P. C. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **2002**, *706*, Z10.3.1–Z10.3.6.
- (7) Anson, A.; Callejas, M. A.; Benito, A. M.; Maser, W. K.; Izquierdo, M. T.; Rubio, B.; Jagiello, J.; Thommes, M.; Parra, J. B.; Martinez, M. T. *Carbon* **2004**, *42*, 1243–1248.
- (8) Tarasov, B. P.; Maehlen, J. P.; Lototsky, M. V.; Muradyan, V. E.; Yartys, V. A. *J. Alloys Compd.* **2003**, *356–357*, 510–514.
- (9) Nishimiya, N.; Ishigaki, K.; Takikawa, H.; Ikeda, M.; Hibi, Y.; Sakakibara, T.; Matsumoto, A.; Tsutsumi, K. *J. Alloys Compd.* **2003**, *339*, 275–282.

- (10) Becher, M.; Haluska, M.; Hirscher, M.; Quintel, A.; Skakalova, V.; Dettlaff-Weglikovska, U.; Chen, X.; Hulman, M.; Choi, Y.; Roth, S.; Meregalli, V.; Parrinello, M.; Ströbel, R.; Jörisen, L.; Kappes, M. M.; Fink, J.; Züttel, A.; Stepanek, I.; Bernier, P. C. *R. Phys.* **2003**, *4*, 1055–1062.
- (11) Poirier, E.; Chahine, R.; Bénard, P.; Cossement, D.; Lafi, L.; Mélançon, E.; Bose, T. K.; Désilets, S. *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.* **2004**, *78*, 961–967.
- (12) Poirier, E.; Chahine, R.; Tessier, A.; Bose, T. K. *Rev. Sci. Instrum.* **2005**.
- (13) Kuznetsova, A.; Mawhinney, D. B.; Naumenko, V.; Yates, J. T., Jr.; Liu, J.; Smalley, R. E. *Chem. Phys. Lett.* **2000**, *321*, 292–296.
- (14) Wong-Foy, A. G.; Matzger, A. J.; Yaghi, O. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 3494–3495.
- (15) Dailly, A.; Vajo, J. J.; Ahn, C. C. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110* (3), 1099–1101.
- (16) Férey, G.; Latroche, M.; Serre, C.; Millange, F.; Loiseau, T.; Percheron-Guégan, A. *Chem. Commun.* **2003**, 2976–2977.

characterization using CO₂ and N₂ as adsorbate.¹⁷ The DA equation, when adapted for excess adsorption measurements, can be expressed as¹⁸

$$w = w_0 \exp[-(A/E)^m] - w_g \quad (1)$$

The quantity w is the volume (cm³/g) of the adsorbed phase in the microporous volume w_0 of the adsorbent, m is a structural heterogeneity parameter,²⁵ and E is a characteristic energy of the adsorption process which depends on the mean potential inside the pores.¹⁹ The term w_g appears as a small correction to the standard DA isotherm to account for excess adsorption measurements. It can be expressed as $w_g = c\rho_g V_p$, where c is a constant and ρ_g is the gas-phase density in the porous volume V_p of the sample. The quantity A is the adsorption potential given by the following expression:

$$A = RT \ln(P_s/P) \quad (2)$$

where R is the universal gas constant, P_s is the saturation pressure of the adsorbate, and T is the absolute temperature.

For $m = 1$ and $m = 2$, the DA model reduces to the Freundlich and the Dubinin–Radushkevich models,²⁰ respectively. The DA model is based on the concept of pore filling by a liquid for adsorption isotherms measured under the critical temperature of the adsorbate. In this approach, characteristic curves of w versus A are considered temperature invariant.²⁵ For supercritical isotherms, the saturation pressure P_s does not exist. A pseudo-saturation vapor has to be defined using approaches such as the one proposed by Amankwah and Schwarz.²⁵ In this approach, P_s is determined by introducing a new parameter γ , which expresses the pseudosaturation pressure as a function of temperature according to the following:

$$P_s = (T/T_c)^\gamma P_c \quad (3)$$

where T_c and P_c are the critical temperature and pressure of the adsorbate. The parameter γ is specific to the adsorbent–adsorbate pair and can be determined from the analysis of the adsorption data. For $\gamma = 2$, eq 3 reduces to the so-called Dubinin empirical equation.²⁵

The adsorption enthalpy is a fundamentally interesting property of adsorption systems and for the design of their heat management. It reflects the magnitude of gas–solid interactions and also depends on the properties of the adsorbent and the adsorbate.²¹ It can usually be calculated from adsorption isotherms at constant w from the expression

$$\Delta H = -R[\partial \ln(P)/\partial (1/T)]_w \quad (4)$$

The use of eq 4 in conjunction with the standard DA isotherm yields the following expression for the adsorption enthalpy:

$$\Delta H = E \ln(w_0/w)^{1/m} + \gamma RT \quad (5)$$

Equation 5 is a variant of other expressions^{22,23} used for sub-

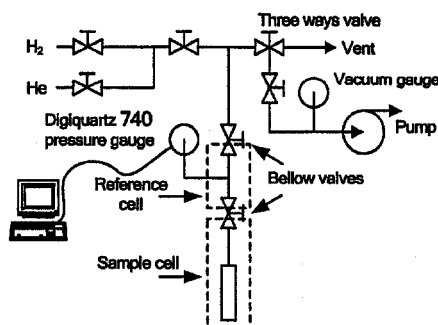


Figure 1. Schematic view of the volumetric system.

critical adsorption. The temperature dependence of the enthalpy is here explicitly related to the parameter γ . This parameter appears associated to the internal energy of the adsorbate in the pore. The temperature-independent part of eq 5 is

$$\Delta H_0 = E \ln(w_0/w)^{1/m} \quad (6)$$

The objective of the present work is to investigate hydrogen adsorption properties of MOFs (MOF-5 and MIL-53) and SWNTs from excess adsorption measurements using a volumetric system especially adapted for small samples. The Dubinin–Astakhov (DA) approach is used to model hydrogen adsorption on some of these materials and to compare energetic and structural parameters. In particular, the adsorption enthalpy (heat), an important property in the search of an optimal adsorbent²⁴ for hydrogen, is estimated from DA parameters. Since the measurements were performed at supercritical conditions, the DA model requires the determination of pseudovapor pressures using the approach of Amankwah and Schwarz.²⁵

2. Experimental Method

2.1. Adsorption Measurement System. The adsorption measurements were performed with a volumetric system involving successive gas expansions from a reference to a sample cell. Although several adsorption systems are available in our laboratories, a volumetric system especially adapted for measurements on small samples was developed. This system allows adsorption measurements at temperatures ranging from 77 to 300 K and pressures from 0 to 100 atm. The system shown in Figure 1 includes an ~7.5 mL sample cell and a 7.6 mL reference cell. It is made relatively small to increase its sensitivity for adsorption processes involving small volumes of gas (i.e., for small adsorption or sample). The components forming the reference and sample volumes are connected to gas supplies and a turbo-molecular vacuum pump with high tightness Swagelok bellow valves. The pressures are measured with a Digiquartz Model 740 (± 0.04 atm) pressure gauge monitored in real-time with a Labview-based system. The room temperature is measured with a Guildline 9540 platinum thermometer (± 0.03 K).

For measurements at temperatures ranging from 83 to 273 K, the sample cell is placed inside a cryostat operating in liquid nitrogen (Figure 2). The cryostat involves a PID (proportional–integral–differential) temperature controller (Omega CN8202). The controller measures the temperature through a class A platinum resistance thermometer (± 0.1 K) connected to the walls of a tubular copper mantle surrounding the sample cell. The position of the thermometer corresponds to the midheight of the (~12 cm) sample cell to account for gradient effects. Heating is performed with a sheetlike heating element rolled against an external plastic shield of larger diameter.

One concern with this approach is the formation of a temperature gradient on the tube connecting the cooled sample cell. To correct this, a second temperature controller setup (also shown in Figure 2) is used to keep the major part of the tube at room temperature. The small element allows heating on a small length of the tube with

(17) Anson, A.; Jagiello, J.; Parra, J. B.; Sanjuan, M. L.; Benito, A. M.; Maser, W. K.; Martinez, M. T. *J. Phys. Chem. B* 2004, 108, 15820–15826.

(18) Czerny, A. M.; Bénard, P.; Chahine, R. *Langmuir* 2005, 21, 2871–2875.

(19) Chen, S. G.; Yang, R. T. *Langmuir* 1994, 10, 4244–4249.

(20) Walton, K. S.; LeVan, M. D. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2005, 44, 178–182.

(21) Jagiello, J.; Bandoz, T. J.; Schwarz, J. A. *Langmuir* 1996, 12, 2837–2842.

(22) Ramirez, D.; Qi, S.; Rood, M. J.; Hay, K. J. *Environ. Sci. Technol.* 2005, 39, 5864–5871.

(23) Bhatia, S. K.; Shethna, H. K. *Langmuir* 1994, 10, 3230–3243.

(24) Bhatia, S. K.; Myers, A. L. *Langmuir* 2006, 22 (4), 1688–1700.

(25) Amankwah, K. A. G.; Schwarz, J. A.; *Carbon* 1995, 33 (9), 1313–1319.

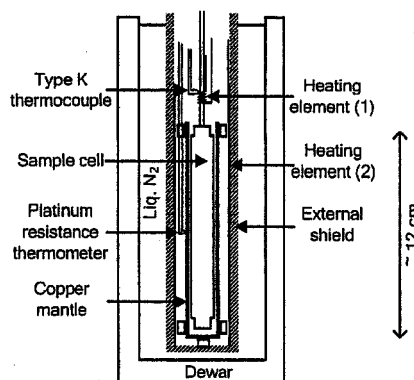


Figure 2. Schematic view of the cryostat (details).

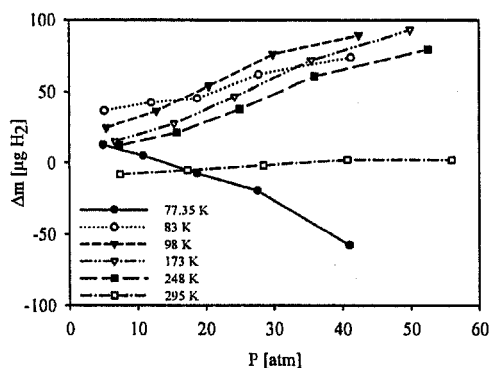


Figure 3. Blank tests performed at several temperatures in the 0–50 atm range. At 77 K, the sample cell is immersed in liquid nitrogen without the cryostat; this different setup likely explains the unlike behavior of the curve at this temperature.

minimal perturbation of the cell's temperature. This approach has shown to improve substantially pressure stability in the 83–273 K range. The temperature gradient being confined to a small definite volume (~ 0.06 mL), the corresponding amount of gas can be accounted for a minor correction involving an average temperature. The gas-phase densities are calculated from pressure and temperature measurements using the NIST12 Standard Reference Database software.²⁶ By this mean, real gas-phase densities are calculated with precise compressibility factors. The pressure gauge is compared periodically with an atmospheric mercury barometer to check for any offset variations, and leak tests are performed by verifying helium pressure stability, on hours periods, before each experiment.

Blank tests (Figure 3) show that the cumulative error remains under 100 μg in the 0–50 atm pressure range for temperature from 77 to 293 K. The incremental behavior of these curves is in some way anticipated since errors associated with the (P , V , T) variables are added after each expansion. After typical experiments of five expansions on a 100-mg sample, the cumulative instrumental error should thus account for less than 0.1 wt %.

2.2. Sample Preparation and Measurements. The investigated nanotubes are purified samples from Carbon Nanotechnologies Inc. (CNI) that were tested in their pristine state and following a thermal treatment. The heat treatment aims essentially at removing guest species blocking access to adsorption sites and is performed by exposing the sample to 973 K under an argon flow for about 1.5 h. The heat-treated sample was transferred to the sample cell in an argon glovebox. The pristine and heat-treated samples are, respec-

Table 1. Mass and BET Surface Area of the Investigated Samples

sample	mass (g)	A_{BET} (m^2/g)
MOF-5	0.1167	3570
SWNTs-Pr	0.1126	801
SWNTs-700	0.1103	957
CNI-3P	0.0613	1030
IRH-33	0.1529	2300
Al(OH)BDC	0.3709	1760
Cr(OH)BDC	0.4181	753

tively, referred to as SWNTs-Pr and SWNTs-700. The different MOFs samples, namely, Al(OH)BDC, Cr(OH)BDC, and MOF-5, were synthesized in our laboratories and the details of the synthesis will be described elsewhere.²⁷ It was observed, during preliminary tests, that air exposure of the MOF-5 leads to change in its appearance, shifting gradually from transparent to opaque white. This phenomenon is associated with a probable decomposition of the sample as reported by another group.²⁸ The present sample was thus handled in an argon glovebox following its preparation. Additionally, a large specific surface area coconut shell activated carbon (AC) referred to as IRH-33 and another SWNTs sample denoted as CNI-3P were measured. These are round-robin samples that were previously tested in other laboratories. The Brunauer–Emmett–Teller (BET) surface areas of the samples were also obtained from nitrogen adsorption experiments at 77 K using a Quantachrome Autosorb-1 adsorption apparatus. The surface area and the mass of the investigated samples are summarized in Table 1.

The hydrogen adsorption experiments were performed by first placing the weighed adsorbent in the sample cell. The cell was then purged with He and was pumped under vacuum at ~ 500 K in an in-situ manner until degassing was complete. The treatment of the MOF-5 sample was different. It was degassed at room temperature to avoid a potential structural degradation and was heated only for the last experiments. The dead space volume was then measured from at least three independent helium expansions at 295 K. No trends were observed in this quantity when it was measured at different pressures, ranging from about 5 to 25 atm. Assuming that, at 295 K, helium would adsorb linearly with increasing pressure, this observation is consistent with the assumption of a negligible adsorption of this gas (i.e., below instrumental sensitivity). In the opposite case, the dead volume would have varied with pressure. The hydrogen excess adsorption isotherm was calculated from successive expansions by adding the differences between the amounts of gas depleted from the reference volume and that occupying the dead space volume of the sample cell after each expansion. Ultra High Purity grade (99.999% purity) helium and hydrogen gases were used in the experiments. The sample mass was measured before and after adsorption experiments to account for any mass loss.

3. Experimental Results

The excess adsorption isotherms were at first measured at 293 and 77 K. To fully characterize the adsorption process, additional isotherms measurements were performed in the 77–98 K range for the SWNTs-Pr, SWNTs-700, MOF-5, and IRH-33 samples. At 293 K (Figure 4), the isotherms are linear over the investigated pressure range and modest hydrogen uptakes (< 0.5 wt %) are found under 60 atm. As can be seen in Figure 4, around 50 atm, the CNI-3P sample reaches an uptake of 0.3 wt %. This value is about 25% larger than that obtained on the SWNTs-700 in the same condition. The history of the sample thus seems to affect significantly adsorption on SWNTs. Hydrogen adsorption by the SWNTs samples appears fairly proportional to their surface areas. Extrapolation of the isotherms down to 1 atm yields negligible hydrogen uptakes. This observation is consistent with

(26) Lemmon, E. W.; Peskin, A. P.; McLinden, M. O.; Friend, D. G. *NIST12 Thermodynamic and Transport Properties of Pure Fluids - NIST Standard Reference Database 12*, Version 5.0; U. S. Secretary of Commerce: Washington, DC, 2000.

(27) Dorval-Douville, G. Master's Thesis, Université du Québec à Trois-Rivières, Trois-Rivières (Québec), Canada, 2006.

(28) Panella, B.; Hirscher, M. *Adv. Mater.* **2005**, *17* (5), 538–541.

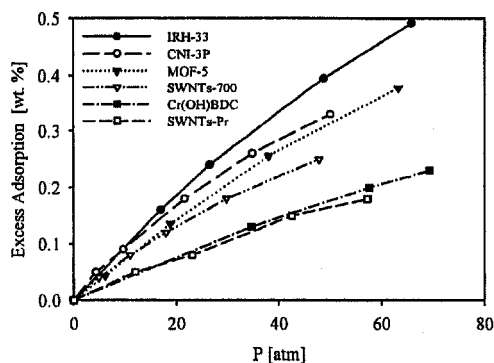


Figure 4. Hydrogen excess adsorption isotherms on MOFs, SWNTs, and AC at 295 K.

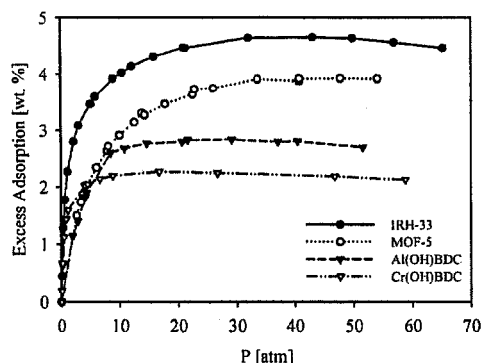


Figure 5. Hydrogen excess adsorption isotherms on the MOFs and AC samples at 77 K.

previous hydrogen adsorption measurements¹¹ performed on comparable samples using low-pressure gravimetric and volumetric systems. It is noticeable that the SWNTs-Pr and the Cr(OH)BDC, which have similar surface areas, also adsorb similar amounts of hydrogen at room temperature. The hydrogen adsorption on the MOF-5 at room temperature is less than that on the IRH-33; considering the larger surface area of the MOF-5, this observation suggests a lower binding energy on this sample.

Excess adsorption isotherms were measured for all samples investigated at 77 K up to 30–60 atm. To ensure reproducibility, at least three independent isothermal measurements were performed at 77 K for all the samples (except CNI-3P, for which adsorption isotherms from other research groups were available). The presence in the isotherms of a maximum is typical of excess adsorption measurements. It occurs when the density of the gas phase increases faster than the adsorbed phase. The hydrogen adsorption isotherm on the Al(OH)BDC sample was measured up to about 50 atm at 77 K (Figure 5). The sample reaches a maximum uptake of 2.8 wt % between 10 and 20 atm following long equilibrium times (several hours). This slow kinetics might be due to long diffusion paths in the porous structure. Similar measurements at 77 K on the Cr(OH)BDC sample show a maximum hydrogen uptake of 2.3 wt % at about 17 atm (also shown in Figure 5). The shape of the isotherm, which rises steeply at relatively low pressures and exhibits a plateau rapidly, suggests the presence of very small pores. The measurements on both MIL samples reveal somehow smaller hydrogen uptakes than that reported by Férey et al.¹⁶ The MOF-5 reaches a maximum value of about 3.9 wt % at 30 atm and 77 K which is in good agreement with the results of Dailly et al.¹⁵ In an attempt to activate the MOF-5, the sample was heated in an in-situ manner under vacuum at 500 K. Further adsorption measurements,

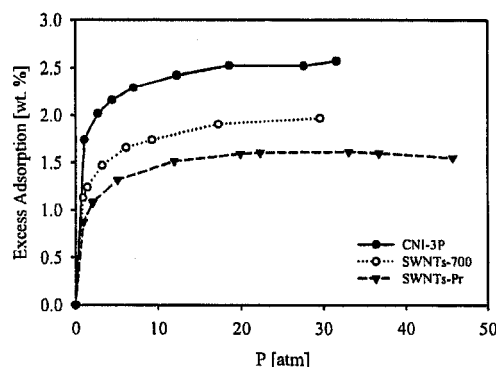


Figure 6. Hydrogen excess adsorption isotherms on SWNTs at 77 K.

however, revealed no increase of the hydrogen uptake. The IRH-33, in similar conditions, adsorbs a maximum amount of about 4.7 wt %.

Cryogenic adsorption measurements on SWNTs are shown in Figure 6. It appears that the heat treatment at 973 K increased hydrogen adsorption in the SWNTs samples to a certain extent. Such heat treatment on the IRH-33 activated carbon did not, however, lead to significant improvements. The heat-treated SWNTs sample thus adsorbs more than the pristine sample at both room and cryogenic temperatures.

Both IRH-33 and CNI-3P samples were previously used as round-robin samples tested in four other laboratories. At 77 K, variations of less than 10% were found between these independent measurements. All samples exhibit reproducible type I isotherms at 77 K which is a characteristic property of microporous adsorbents.²⁹ The gradual shift toward linear regimes as the temperature is increased in a given pressure range is expected for physisorption. The MOF-5, SWNTs, and AC samples adsorbed hydrogen reversibly as a function of temperature. Complete desorption could be achieved by pumping the sample at room temperature.

4. Dubinin–Astakhov Analysis

As mentioned in the previous section, additional isotherms measurements were performed in the 77–98 K range to fully characterize the adsorption process. For consistency with the DA model ($w = w_b \exp[-(A/E)^m] - w_g$), the measured excess adsorption is converted in units of volume (w) of liquid by multiplying the mass of the gas adsorbed by the specific volume of liquid hydrogen V_a :

$$V_a = V_b(T_b) \exp[0.0025(T - T_b)] \quad (7)$$

where V_b is the specific volume of hydrogen at the boiling point T_b . The temperature correction factor of Ozawa et al.^{25,30} is used to account for the thermal expansion of the liquid. The first step in parametrizing the DA equation is the determination of the adsorption potential A as function of P and T which is obtained by combining eqs 2 and 3:

$$A = RT \ln[(T/T_c)^\gamma P_c/P] \quad (8)$$

The parameter γ in eq 8 is determined in such a way as to yield a single characteristic curve $w(A)$ for a given adsorbent–adsorbate pair. This is accomplished via the minimization of the mean

(29) Rouquerol, F.; Rouquerol, J.; Sing, K. *Adsorption by Powders and Porous Solids*; Academic Press: London, 1999; Chapter 4.4.

(30) Ozawa, S.; Kusumi, S.; Ogino, Y. *J. Colloid Interface Sci.* 1976, 56 (1), 83–91.

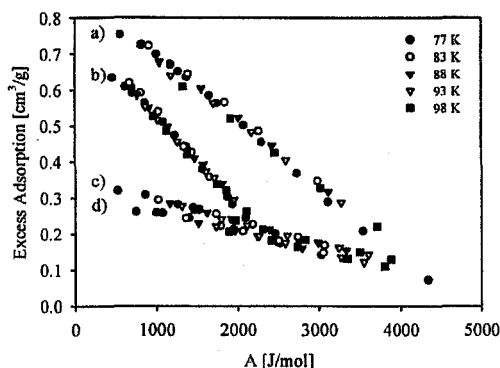


Figure 7. Characteristic curves for the different samples: (a) IRH-33, (b) MOF-5, (c) SWNTs-700, and (d) SWNTs-Pr. The cm^3/g unit refers to the equivalent volume of liquid hydrogen per unit mass of adsorbent calculated using eq 7.

Table 2. Calculated Parameters for the DA Model

sample	w_0 (cm^3/g)	E (J/mol)	m	γ
MOF-5	0.71	2080	1.89	1.95
SWNTs-Pr	0.33	3560	1.54	2.48
SWNTs-700	0.40	3400	1.29	1.92
IRH-33	0.80	3150	1.90	2.08

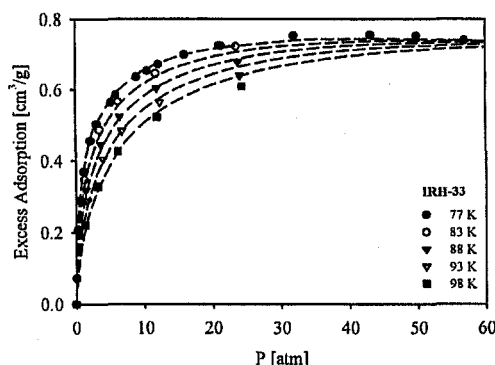


Figure 8. Measured and calculated (dashed lines) excess adsorption isotherms performed on the IRH-33 activated carbon.

square variations of the plot of w versus A for all the isotherms by varying γ until the data from the isotherms fall essentially on the same curve (Figure 7). The DA parameters E , w_0 , and m are then calculated by performing a two-variables regression analysis on the isotherms using eq 1 and (γ, T) as input parameters. The characteristic curve of each material shown in Figure 7 has a linear behavior with correlation coefficient $R^2 > 0.99$. As can be seen from the figure, the slope of the curves is very much characteristic of the adsorbent. These curves follow the trend that the smaller the energy E , the steeper the slope, as expected from eq 1.

The calculated DA parameters are presented in Table 2. The MOF-5 and IRH-33 samples have m values close to 2 whereas SWNTs have visibly lower values, which might be a consequence of a qualitative difference in the structure of the adsorbent (an $m = 1$ value is probable for adsorption in very fine pores³⁰). Furthermore, the m values for the SWNTs are fairly comparable with those reported by Anson et al.¹⁷ which range from 1.29 to 1.46 for CO_2 adsorption. The calculated adsorption isotherms are superposed to experimental isotherms as shown in Figures 8–11. In all cases, the DA isotherms fit well the experimental data up to moderately high pressures.

The adsorption enthalpy ΔH_0 was calculated using eq 6. The results are plotted as a function of w/w_0 in Figure 12. In the w/w_0

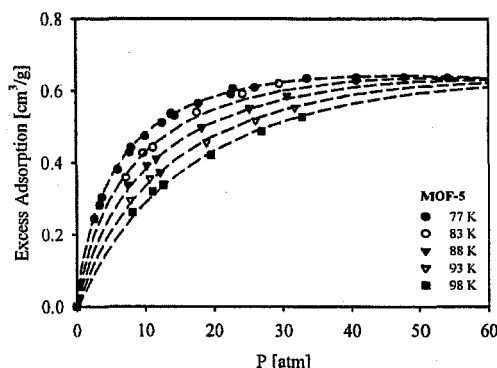


Figure 9. Measured and calculated (dashed lines) excess adsorption isotherms performed on the MOF-5.

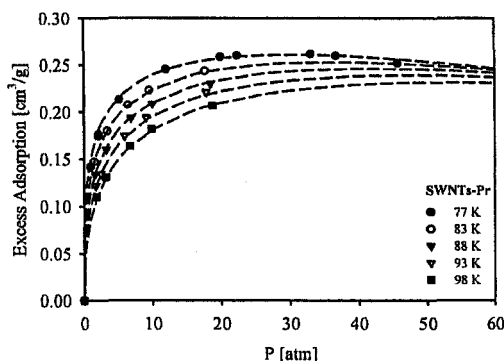


Figure 10. Measured and calculated (dashed lines) excess adsorption isotherms performed on the SWNTs-Pr.

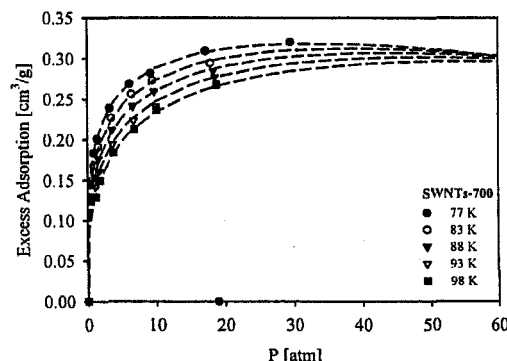


Figure 11. Measured and calculated (dashed lines) excess adsorption isotherms performed on the SWNTs-700.

$= 0.2$ – 1 range, where the DA model is expected to be reliable,¹⁹ the ΔH_0 values lie under 5 kJ/mol , the SWNTs having the highest enthalpies and the MOF-5 the lowest. These relatively low enthalpies are consistent with physisorption. As can be seen from Figure 12, fairly comparable ΔH_0 values are obtained at $w/w_0 = 0.5$ for the SWNTs and the IRH-33 samples. The samples having large surface areas appear to exhibit a more constant ΔH_0 value over the w/w_0 range. The adsorption enthalpies are also, as expected, correlated to the characteristic energies E of the DA equation.

From a hydrogen storage point of view, the average ΔH value may be regarded as a crucial parameter for hydrogen storage.²⁴ The average adsorption enthalpy can be obtained by integration of eq 5 over the investigated filling range according to the relation

$$\langle \Delta H \rangle = \left\{ \int_{\theta_1}^{\theta_2} \Delta H \, d\theta \right\} / \int_{\theta_1}^{\theta_2} d\theta \quad (9)$$

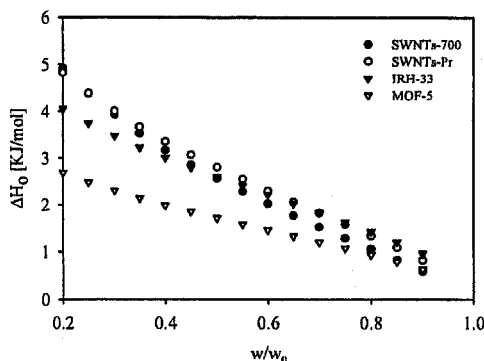


Figure 12. Adsorption enthalpy ΔH_0 plotted as function of fractional filling on different samples.

where $\theta = w/w_0$. For comparison purpose, the $\langle \Delta H \rangle$ value is evaluated at a midrange temperature of 87.5 K and in the $\theta = 0.2$ –1 range. Numerical integration of eq 9 yields $\langle \Delta H \rangle$ values of about 2.9 kJ/mol (MOF-5), 4.2 kJ/mol (SWNTs-Pr), and 3.6 kJ/mol (SWNTs-700). Hence, these materials do not seem to differ much on an average basis. The use of these materials in potential cryoadsorption systems should thus require a comparable heat management approach. To get a rough estimation of $\langle \Delta H \rangle$ over the entire $\theta = 0$ –1 range, eq 9 can be explicitly calculated yielding the result

$$\langle \Delta H \rangle = E\Gamma(1 + 1/m) + \gamma RT \quad (10)$$

where Γ is the Gamma function. The corresponding average enthalpies are about 10–25% higher than in the $\theta = 0.2$ –1 range.

5. Discussion and Conclusions

From a fundamental point of view, the adsorption enthalpy can be derived from the surface–gas potential and the internal

(31) Young, D. M.; Crowell, A. D. *Physical Adsorption of Gases*; Butterworth: London, 1962; Chapter 3.

(32) Garberoglio, G.; Skoulidas, A. I.; Johnson, J. K. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 13094–13103.

energy contributions of the adsorbate.³¹ Assumptions about the degrees of freedom of the adsorbate usually determine the temperature dependence of the enthalpy. The application of eq 4 to the standard DA isotherm yields a temperature-dependent term:

$$\gamma RT = -R \partial \ln(P_s) / \partial (1/T) |_{w} \quad (11)$$

assuming $P_s = (T/T_C)^\gamma P_C$. The quantity γ is determined by parametrizing the adsorption potential A in such a way as to obtain a single characteristic curve $w(A)$ in the temperature and pressure ranges of interest. The approach of Amankwah and Schwarz thus offers a means of estimating the explicit temperature dependence of the adsorption enthalpy. The γ values obtained are fairly close to 2 (i.e., Dubinin equation case), except for the SWNTs-Pr. The contribution of γRT to the adsorption enthalpy is non-negligible: at 77 K, a γ value of ~ 2 would lead to $\gamma RT \sim 1.3$ kJ/mol which represents more than one-third of the ΔH_0 value on the MOF-5 under these conditions. In fact, adding this contribution at low filling ($\theta = 0.2$) would lead to $\Delta H \sim 4$ kJ/mol, a value comparable with that reported by other teams.^{15,32}

The application of the DA approach in the investigated temperature range thus fits well the experimental data and seems to yield sound parameters. From a practical point of view, this hydrogen adsorption study on different MOFs samples and on pristine and heat-treated SWNTs reveals that these materials adsorb substantial amounts of hydrogen at cryogenic temperatures. However, under higher, more convenient temperatures, the adsorption is essentially limited because of a low-binding energy, which is reflected in the adsorption enthalpies. The uptake of hydrogen on SWNTs and MOF-5 appears to be due to physisorption and can be described, through the DA model, by a traditional theory of micropore filling.

Acknowledgment. We wish to thank Daniel Cossement for useful discussions and Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada (NSERC), Natural Resources Canada, and Hydrogenics Co. for their financial support.

LA061149C

6.2) Résultats complémentaires

6.2.1) Mesures d'adsorption gravimétriques à 1 bar et 295 K

Différents traitements chimiques ont été testés dans le but d'accroître l'adsorption sur des SWNTs et autres matériaux graphitiques. Les tableaux comparatifs ici-bas présentent des valeurs typiques d'adsorption d'hydrogène mesurées à 1 bar et 295 K. Ces valeurs se comparent aux résultats publiés.

Tableau 1 Résultats d'adsorption sur différents échantillons incorporés de métaux.

Échantillon	Masse (mg)	Adsorption (% masse)
CNT LPA 011129 (Heben)	4.95	0.3-0.6/0.8-1.3
CNT LPB 011129 (Heben)	5.39	0.18-0.46
CNT LCO20710 (Heben)	2.1	~1
CNT Laser CNI Ti-HNO ₃ (48h US)	26.6	0.05-0.34
CNT Laser CNI Ti-HCL (48h US)	41.6	0.05-0.4
CNT Arc NL Ti-HCL (48h US)	24.0	0.07-0.2
CNT Arc NL Ti-HNO ₃ (8h US)	29.1	0.14
CNT-NaOH Ti-H ₂ SO ₄ (1.5h US)	9.8	0.1-0.33
CNT Ti-HCL (48h US)	19.8	0.1-0.3
CNT-NaOH Ti-H ₂ SO ₄ (1h US)	10.7	0.09-0.22
CNT Ti-H ₂ SO ₄ (24h US)	26.2	0.8-1
CNT Ti-HF	14.46	0.07-0.12
CNT BP Ti-6Al-4V(Arc)	14.07	~0.1
Ball-Milled Carbon+Ti(Arc)	15.8	0.03-0.15
Ball-Milled Carbon (Ti 21% pds)	38.2	0.75-0.85 (3.5-4 sur Ti)
AC AX-21+Ti	43.11	0.2
CNT Essai 46 B (2h US)	5.3	0.18
CNT Essai 46C (3h US)	15.2	0.06-0.12
CNT Essai 20	12.86	0.1

Tableau 2 Résultats d'adsorption sur différents échantillons non incorporés de métaux.

Échantillon	Masse (mg)	Adsorption (% masse)
CNT Essai 17 (UV)	17.3	0.06
CNT Ar/1000°C 6 h	12.77	0-0.1
CNT Buckypearls	13.44	0.06
CNT Buckypearls O ₃	5.9	0.05
CNT HF/1000°C	12.77	0.15
CNT H ₂ SO ₄	4.18	0.07
CNT HF/600°C	6.33	0.17
CNT CVD (INRS)	3.0	~0
CNT Laser LV2-15C (B.S.)	17.27	~0
CNI-3P ^{††}	14.8	0.045
	41.7	0.04

^{††} Cet échantillon a été testé à plusieurs reprises afin d'obtenir une adsorption moyenne et un écart-type. Pour une masse de 14.8 mg, l'écart-type est de 2 µg pour 5 expériences, tandis qu'elle est de 10 µg pour 12 expériences sur la masse de 41.7 mg. Ces valeurs sont comparables aux écart-types trouvés avec Pd.

6.2.2) Mesures d'adsorption gravimétriques à haute pression

Le système gravimétrique (0-100) bars a été vérifié par des mesures d'absorption sur du palladium. Ces mesures démontrent que l'écart avec les valeurs attendues demeure sous les 20 μg (Figure 19). En outre, la quantité de gaz absorbé varie, tel qu'attendu, de manière linéaire avec la masse de l'échantillon.

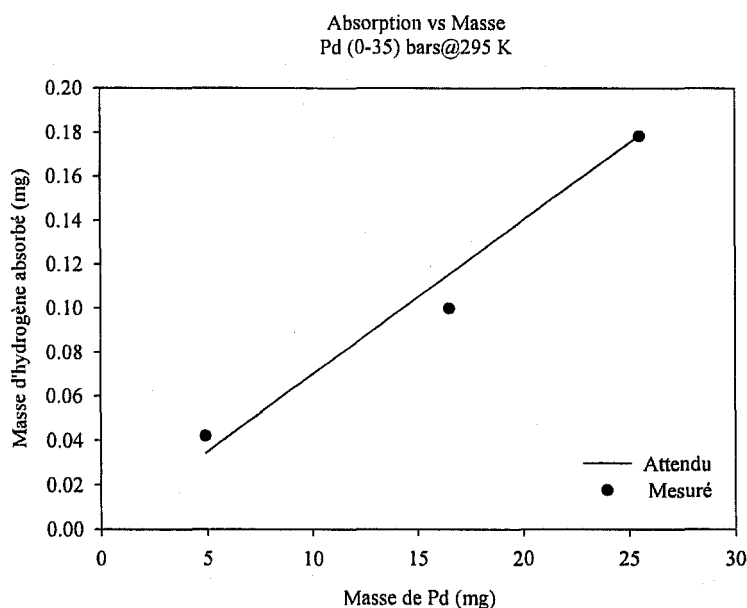


Figure 19 Mesures d'absorption d'hydrogène sur Pd à l'aide du système gravimétrique (0-100) bars.

L'usage de la microbalance a permis de mesurer à l'adsorption et la désorption de l'hydrogène à haute pression et 295 K. L'adsorption dans ces conditions reste faible et réversible pour les SWNTs étudiés (Figure 20-23). De plus, la linéarité des isothermes est explicable en terme de physisorption en régime de faible recouvrement. Certains des résultats ont été contre-vérifiés par d'autres laboratoires, dont l'Université de Namur (Figure 22) et les laboratoires^{§§} MPI, NETL, CIT et HRL (Figure 23).

^{§§} Max Planck Institute (Allemagne), National Energy and Transportation Laboratory (É-U), California Institute of Technology (É-U), Hughes Research Laboratory (É-U).

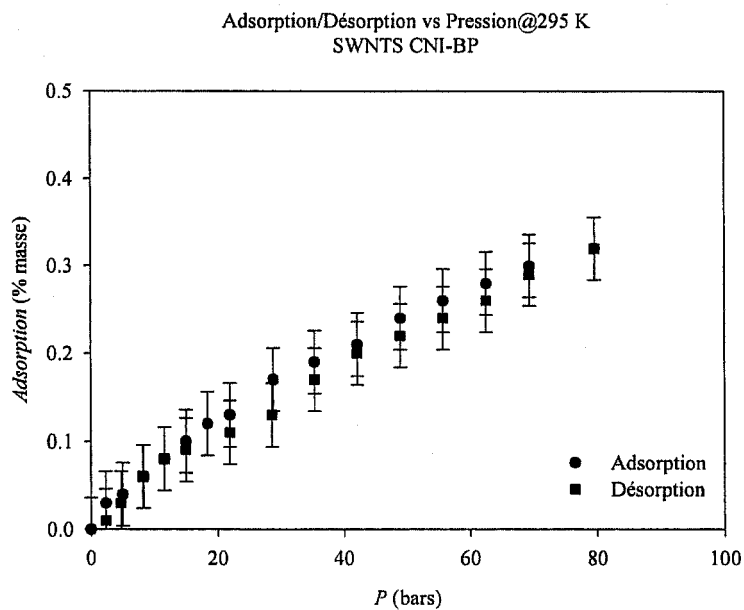


Figure 20 Isotherme d'adsorption et de désorption sur un échantillon de SWNTs (CNI).

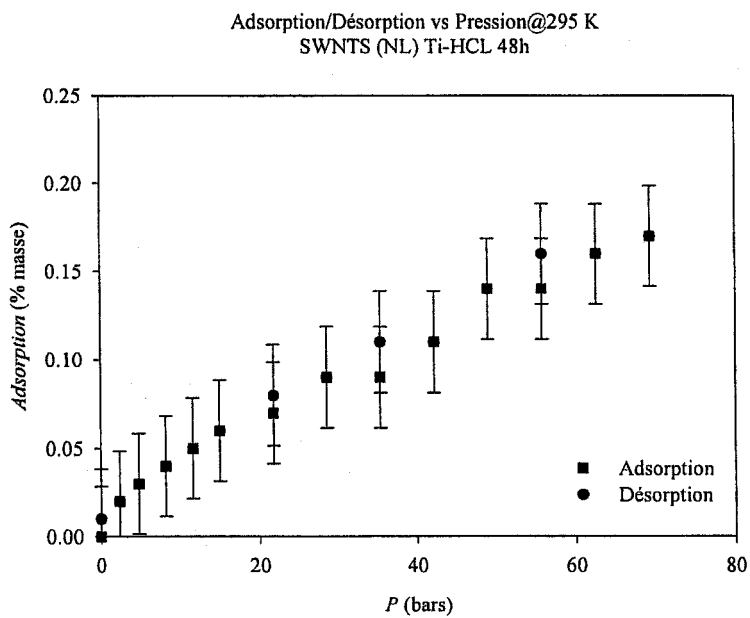


Figure 21 Isotherme d'adsorption et de désorption sur un échantillon de SWNTs incorporé au Ti-6Al-4V.

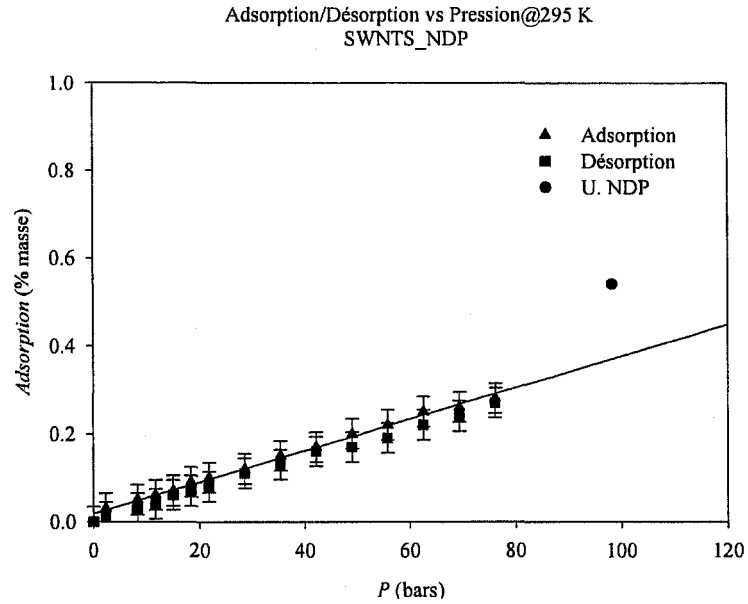


Figure 22 Isotherme d'adsorption et de désorption sur un échantillon de SWNTs testé précédemment dans un autre laboratoire (Université Notre-Dame de la Paix, Namur, Belgique).

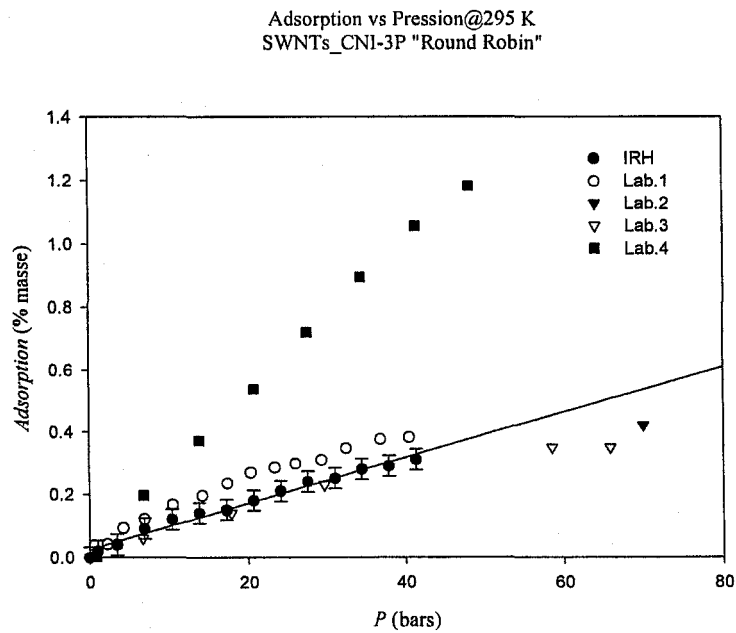


Figure 23 Isotherme d'adsorption et de désorption sur un échantillon de SWNTs (CNI-3P) utilisé comme Round Robin.

6.2.3) Analyse des mesures de déplacement d'hélium

L'effet de la présence de contaminants sur les mesures gravimétriques a été examiné à l'aide des courbes de déplacement d'hélium. Comme le montre la Figure 24, le déplacement est linéaire avec la pression, tel qu'attendu pour un gaz ne s'adsorbant pas. Comme l'adsorption de contaminants aurait vraisemblablement mené à une déviation de linéarité, on déduit qu'ils s'adsorbent de manière négligeable à 295 K. L'hydrogène UHP ayant les mêmes proportions de contaminants que l'hélium (99.999% de pureté), ce résultat s'applique également aux mesures d'adsorption d'hydrogène.

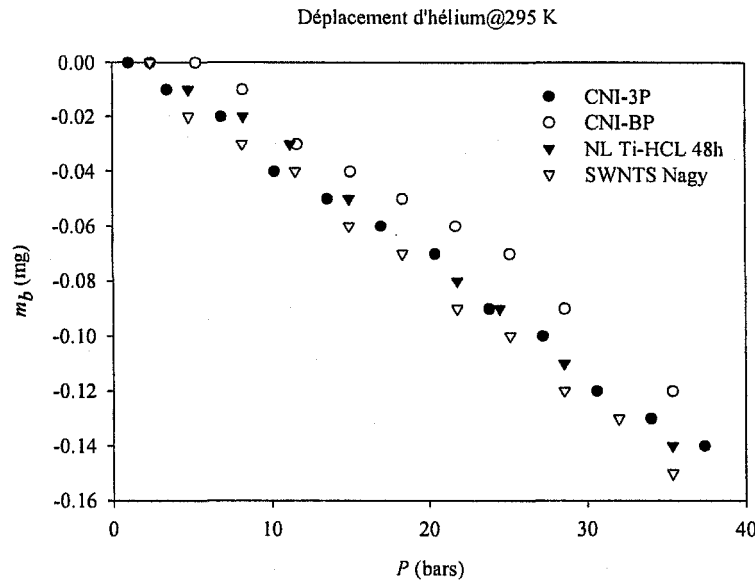


Figure 24 Courbes déplacement d'hélium sur des SWNTs à 295 K.

Par ailleurs, l'hypothèse que l'hélium ne s'adsorbe pas est utile pour les méthodes volumétrique et gravimétrique. Cette hypothèse couramment posée dans ce type de mesure^{118,119} semble de fait correcte selon les observations. Par exemple, dans le cas d'une adsorption proportionnelle à la pression, la courbe de déplacement d'hélium aurait la forme suivante :

$$\Delta m_p = \Delta \rho_g \frac{m_e(P)}{\rho_e} \propto P^2 \quad (17)$$

Ainsi, dans l'approche gravimétrique, l'adsorption d'hélium aurait conduit à des courbes de déplacement non linéaires, ce qui n'a pas été observé (Figure 24). Similairement, dans l'approche volumétrique, l'adsorption d'hélium aurait mené à des mesures du volume mort dépendantes de la pression d'hélium. Toutefois aucune variation systématique des volumes morts mesurés n'a été observée avec la pression. Ainsi, ces observations suggèrent que s'il y a adsorption d'hélium, le phénomène demeure pratiquement indétectable par les instruments utilisés.

6.2.4) Mesures d'adsorption volumétriques à haute pression

Des mesures réalisées sur un échantillon de charbon IRH-33 testé dans d'autres laboratoires permettent d'apprécier les résultats obtenus par différents expérimentateurs (MPI, NETL, CIT et HRL). Comme le montrent les Figure 25 et 26, les résultats se recoupent à l'intérieur d'un intervalle de moins de 0.4% masse à 77K et d'environ 0.1 % masse à température pièce.

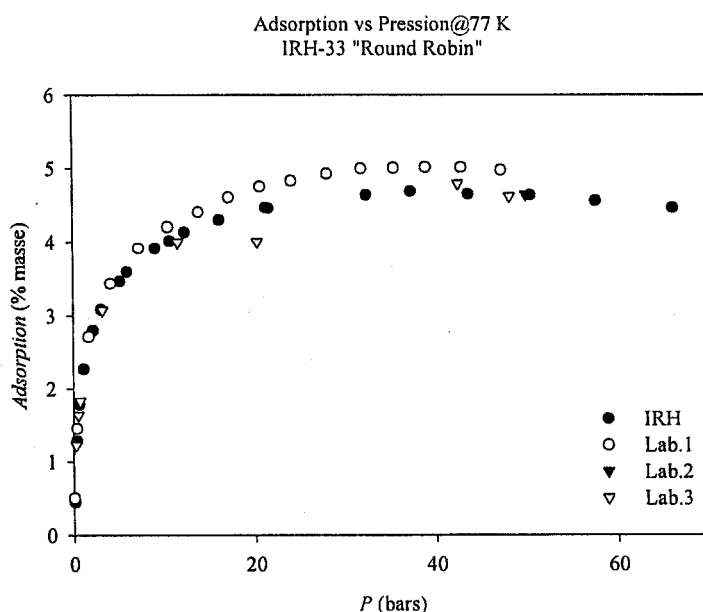


Figure 25 Comparaison entre les mesures réalisées à 77 K par différents laboratoires sur l'échantillon de charbon activé IRH-33. La masse de l'échantillon est de 509 mg. Des résultats comparables ont été obtenus sur une masse de 57.1 mg.

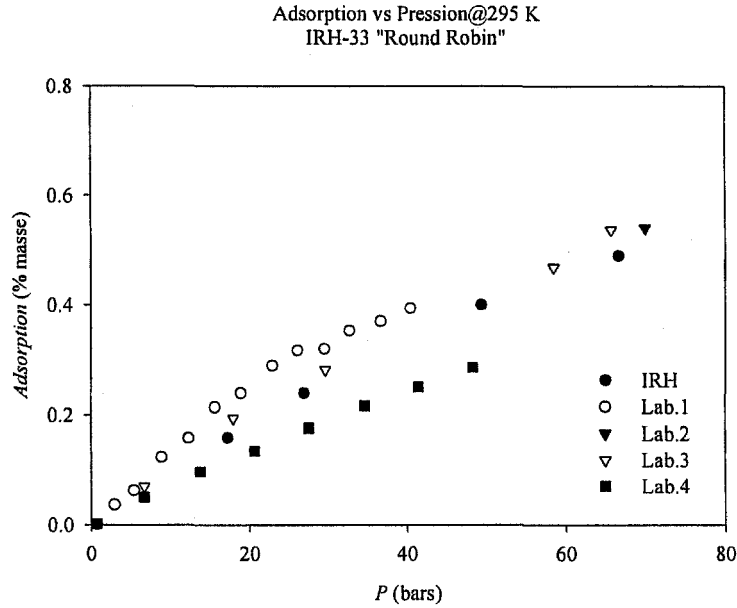


Figure 26 Comparaison entre les mesures réalisées à 295 K par différents laboratoires sur l'échantillon de charbon activé IRH-33.

L'adsorption sur le MOF-5 a été mesurée dans une vaste plage de température. Les isothermes correspondantes (Figure 27) ont été analysées à l'aide du modèle de Langmuir. Ce dernier relie la quantité adsorbée w à la pression P par la relation :

$$w = \frac{w_s BP}{1 + BP} - w_g \quad (18)$$

où la constante B est reliée à la température via la relation $B \propto \exp(E_a / T)$. Une analyse de la dépendance de B sur $1/T$ montre que $B = 5 \times 10^{-4} \exp(396/T)$. Il en découle une énergie d'activation E_a d'environ 3.3 kJ/mole.

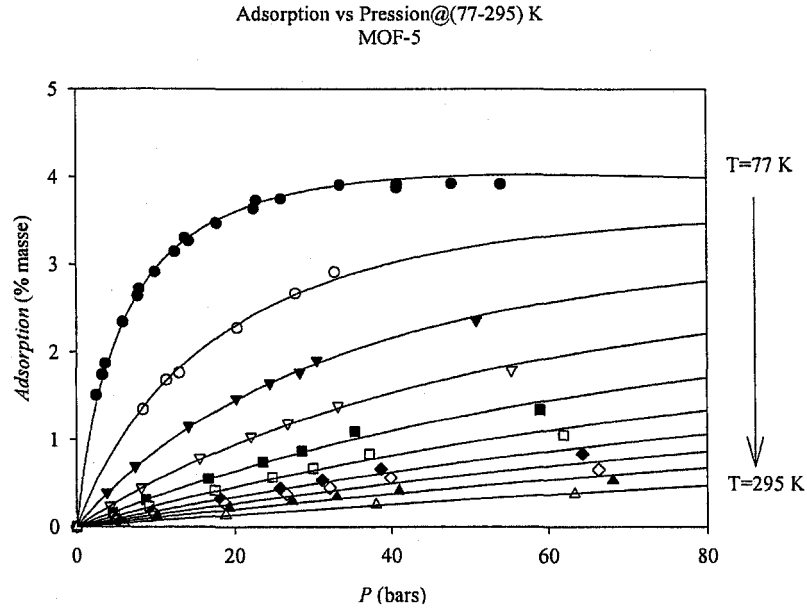


Figure 27 Isothermes mesurées sur le MOF-5 dans la plage (77-295) K. Les courbes pleines sont obtenues par régression à l'aide du modèle de Langmuir.

L'énergie d'activation associée au modèle de Langmuir peut être comparée avec l'enthalpie calculée avec le modèle de Dubinin-Astakhov. Prenant la relation 7 et ne considérant que le terme indépendant de la température, soit :

$$\Delta H_0 = E \ln \left(\frac{w_0}{w} \right)^{1/m} \quad (19),$$

on obtient, à partir de la modélisation de différentes isothermes dans la plage de température (77-98) K, le graphique de la Figure 28 pour les divers échantillons. Il est intéressant, à des fins comparatives, d'extrapoler les courbes au-dessous du régime d'applicabilité du modèle DA (sous $w/w_0=0.2$). On constate ainsi, dans le cas du MOF-5, une enthalpie ΔH_0 en régime de faible recouvrement comparable à l'énergie d'activation E_a du modèle de Langmuir.

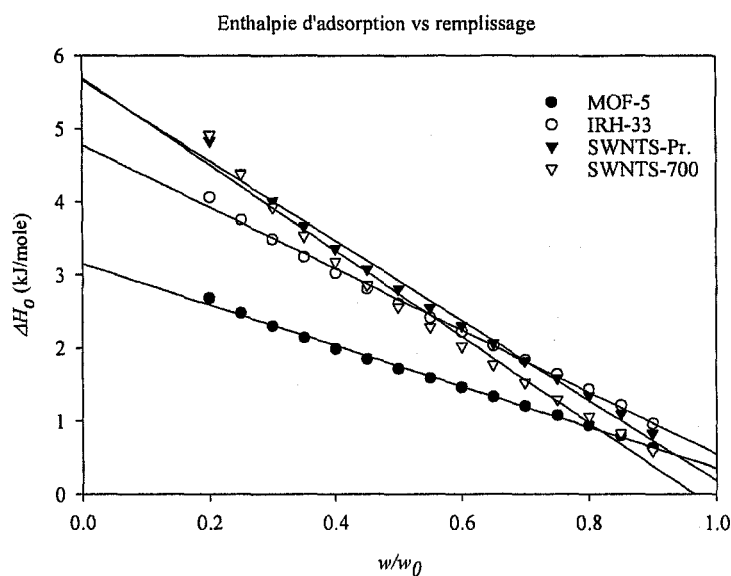


Figure 28 Enthalpies d'adsorption de différents adsorbants en fonction du remplissage. Les valeurs ont été calculées à partir d'isothermes dans la plage (77-98) K.

6.2.5) Mesures de contre-vérification des systèmes (0-100) bars

Afin de vérifier la fiabilité des systèmes mis au point, ces derniers ont été comparés en réalisant des mesures sur un même échantillon. Les résultats sont présentés aux Figure 29 et 30. Il est visible que les résultats se recoupent convenablement. Les masses des échantillons utilisés sont de l'ordre de 100 mg. La plus forte adsorption mesurée sur le système gravimétrique à 77 K est probablement due à l'adsorption d'une part de contaminants, ces derniers affectant davantage cette mesure à basse température.

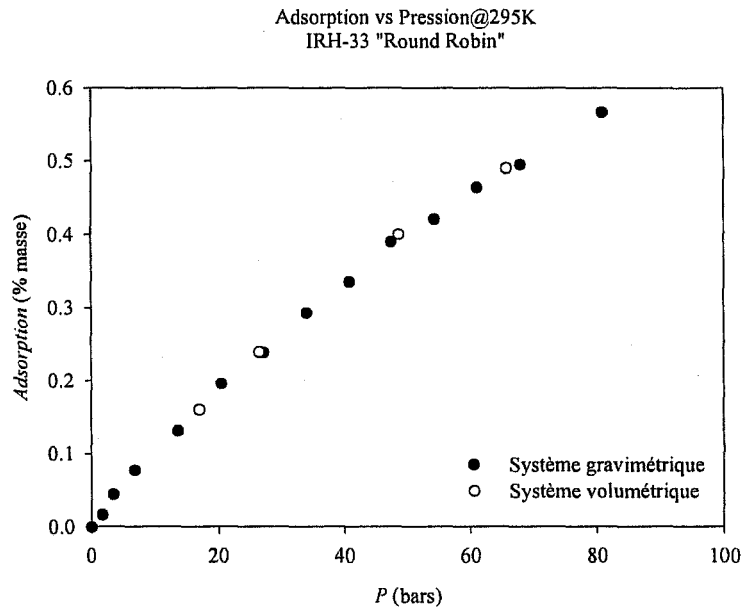


Figure 29 Isothermes à 295 K réalisées sur du charbon activé IRH-33 à l'aide des méthodes volumétrique et gravimétrique.

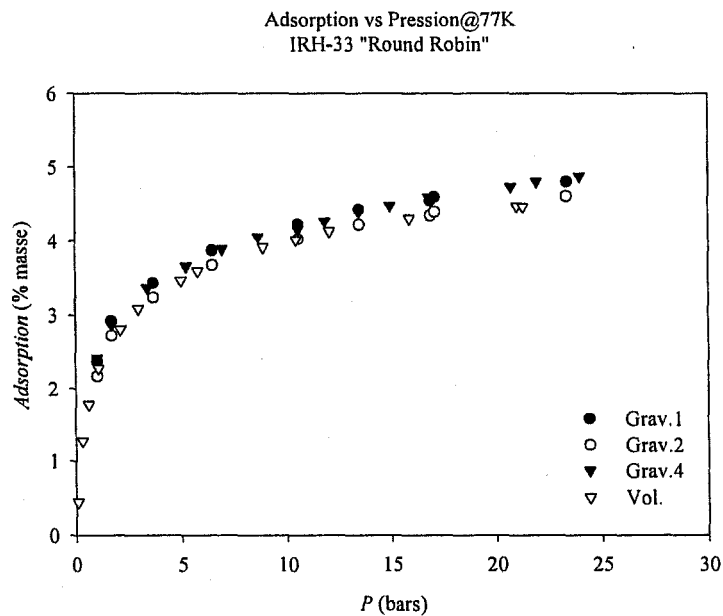


Figure 30 Isothermes à 77 K réalisées sur du charbon activé IRH-33 à l'aide des méthodes volumétrique et gravimétrique (tests préliminaires).

6.2.6) Mesures de diffraction des rayons X sur des SWNTs-Ti

Des mesures de diffractions des rayons X ont été réalisées sur un échantillon de SWNTs incorporés avec du Ti-6Al-4V avant et après l'exposition à l'hydrogène. Comme le montre la Figure 31, le Ti-6Al-4V est identifiable avant l'exposition tandis que l'hydruire correspondant l'est difficilement. La désorganisation du métal demeure toutefois un signe de la formation de l'hydruire.

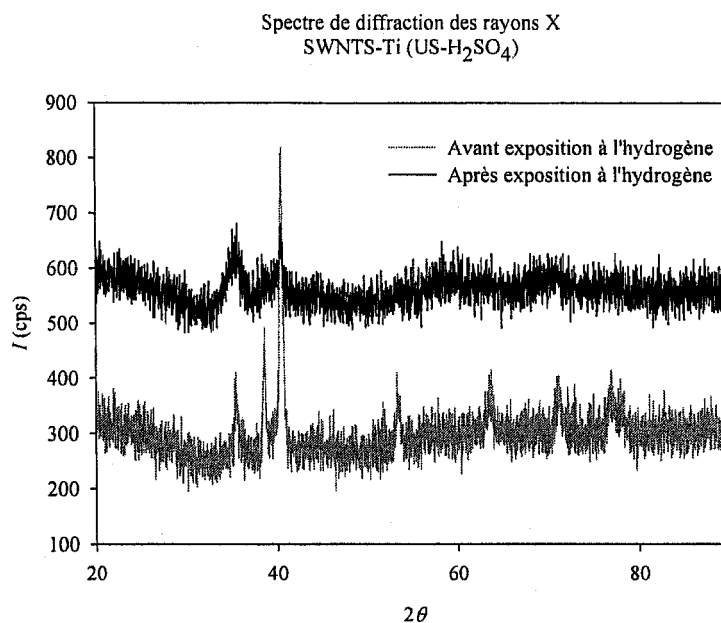


Figure 31 Spectre de diffraction des rayons X sur un échantillon de SWNTs incorporé au Ti-6Al-4V. Les spectres ont été mesurés avant et après l'exposition à l'hydrogène.

7) Discussion et conclusions

L'étude de l'adsorption d'hydrogène sur des nanostructures de carbone a été abordée selon une approche novatrice se particularisant par le développement de systèmes très spécifiques et utilisés dans un cadre de contre-vérification. L'approche vise à obtenir des mesures fiables sur des échantillons de faibles masses nécessitant des prétraitements in situ. Ainsi, des appareils de mesures gravimétriques et volumétriques sensibles et adaptés au dégazage sous vide et haute température ont été mis au point. Ces appareils ayant des sources d'erreurs de natures différentes, les mesures ont pu être contre-vérifiées. De fait, des mesures d'étalonnage ont montré de faibles incertitudes ainsi qu'un recoupement des mesures entre les systèmes. Ces derniers se montrent ainsi adaptés aux mesures d'adsorption sur des nanostructures de carbone. La modélisation impliquant le modèle de Dubinin-Astakhov en conjonction avec l'approche de Amankwah et Schwarz a permis la dérivation d'une expression originale de l'enthalpie d'adsorption indépendante de la température. Cette quantité s'avère utile dans l'interprétation des processus d'adsorption à partir des isothermes.

Les résultats des mesures adsorption d'hydrogène obtenus à 1 bar et 300 K montrent que les SWNTs adsorbent typiquement dans une gamme de 0 % masse à quelques 0.1 % masse. L'incorporation de Ti-6Al-4V par sonification augmente l'adsorption de manière marquée. Des quantités adsorbées allant jusqu'à 1% masse ont ainsi été observées. Cependant, l'accroissement est vraisemblablement attribuable à l'absorption de l'hydrogène par l'alliage seul, qui peut absorber ~2.7 % masse. Il reste difficile d'établir une corrélation entre le contenu métallique des échantillons et l'adsorption d'hydrogène mesurée. Une explication possible est la présence d'un recouvrement de carbone graphitique⁴¹ sur la surface des particules métalliques. De fait, il a été observé ailleurs que l'ajout de métaux dans du charbon activé ne se traduit pas toujours à un accroissement de l'adsorption¹²⁰. Les différents traitements expérimentés ne se sont pas montrés efficaces pour accroître la capacité à la température pièce jusqu'aux valeurs obtenues par Dillon et al. En outre, il semble que l'incorporation de métaux nécessiterait des techniques davantage contrôlées que la sonification. Dans les conditions

cryogéniques, les SWNTs adsorbent de substantielles quantités d'hydrogène. Les échantillons étudiés ont adsorbé jusqu'à 2.5 % masse à 77 K. Bien que cette valeur demeure inférieure à celles obtenues sur des charbons activés (de l'ordre de 5% masse), il semble plausible que des traitements particuliers permettent l'obtention de plus grandes adsorptions. De fait, les quantités adsorbées semblent reliées aux surfaces spécifiques des échantillons. Ces dernières sont d'un autre côté encore loin du maximum théorique pour une surface graphitique ($\sim 2600 \text{ m}^2/\text{g}$), suggérant qu'un nombre important de sites potentiellement disponibles ne participent pas au processus.

Les SWNTs ont montré, selon le degré de remplissage de pores, des enthalpies d'adsorption de l'ordre de (1-6) kJ/mole comparativement à (1-5) kJ/mole et (1-3) kJ/mole pour le charbon activé IRH-33 et MOF-5 respectivement. Les plus fortes enthalpies mesurées sur les SWNTs reflètent probablement une interaction accrue en raison à la géométrie cylindrique des pores. Si l'on examine les enthalpies d'adsorption en regard des résultats obtenus par Shiraishi⁷⁶ (voir section 3), on peut supposer que l'adsorption a lieu à l'intérieur des tubes et non dans les interstices des faisceaux. Ces faibles valeurs d'enthalpie ne correspondent effectivement pas avec celles, plus grandes, attendues dans les interstices. De plus, la faible grandeur de l'enthalpie d'adsorption est en concordance avec un processus de nature physique. Les adsorptions modestes à température pièce en seraient une conséquence. Notons qu'à température ambiante, les interactions physiques peuvent être du même ordre de grandeur que l'énergie thermique des molécules de gaz sur la surface¹²¹. Ainsi, les molécules sont difficilement retenues par la surface et l'adsorption reste faible dans ces conditions. Des tests de spectroscopie infrarouge réalisés sur des SWNTs incorporés au Ti, et exposés à l'hydrogène n'ont pas montré la formation de liens C-H, excluant ainsi la présence d'un processus de chimisorption. Par ailleurs, bien que l'adsorption d'hydrogène sur des SWNTs puisse être améliorée de manière incrémentale à l'aide de différents prétraitements, les SWNTs ne démontrent vraisemblablement pas, dans les conditions actuelles, d'avantages marqués sur d'autres adsorbants, tels que les charbons activés. À l'instar de ces derniers, les SWNTs démontrent des propriétés d'adsorption dépendantes de l'origine et de la préparation des échantillons.

Les MOFs, à la manière des SWNTs, adsorbent davantage d'hydrogène à 77 K qu'à la température ambiante, soit environ dix fois plus pour les plages de pressions étudiées. Les MOFs et les SWNTs, comme les charbons activés, semblent donc nécessiter de basses températures afin de maximiser le gain sur la compression¹²². La valeur d'enthalpie d'adsorption mesurée sur le MOF-5, de l'ordre de (1-3) kJ/mole, reflète un faible mécanisme de physisorption. La forme des pores¹²³ de même que la présence de défauts structuraux et de groupes fonctionnels sur la surface⁶⁵ peuvent agir sur l'adsorption. En conséquence, les différences entre les adsorptions mesurées sur les différentes nanostructures étudiées sont vraisemblablement explicables en ces termes. L'application avec succès du modèle de Dubinin-Astakhov suggère que les processus d'adsorption sur les SWNTs et le MOF-5 puissent être décrits par un modèle traditionnel de remplissage des pores par un liquide.

Finalement, il apparaît que l'obtention de plus grandes adsorptions à température ambiante nécessite une interaction solide-gaz plus grande que celles reflétées dans les enthalpies mesurées. Dans les cas des SWNTs, le fait que les diamètres des échantillons soient déjà très petits (les SWNTs HiPco ont un diamètre moyen aussi faible que ~ 1.1 nm¹²⁴), il est plausible que la réduction de la dimension des pores doive s'accompagner de traitements chimiques visant à modifier la nature de la surface. Parallèlement, la possibilité de synthétiser des MOFs de différentes compositions chimiques et ayant des pores de faibles dimensions de manière à accroître l'énergie d'adsorption est encourageante. Afin d'éviter qu'un accroissement de la densité squelettique se traduise par une réduction du stockage gravimétrique¹⁹, des matériaux légers devront entrer dans la composition de l'adsorbant.

Annexe A - Théorie de fonctionnement d'une microbalance Cahn¹²⁵

Le fonctionnement de la microbalance *Cahn Recording Gram* (RG) est basé sur la *méthode de zéro*. La variation de la masse de l'échantillon déplace momentanément le fléau de la balance. Un écran solidaire au fléau se déplace donc également. La disposition de cet écran dans l'espace séparant une source lumineuse et une cellule photosensible permet donc de d'obtenir une variation de l'intensité lumineuse, et donc du courant, en fonction de la masse. Le courant est par la suite amplifié et envoyé vers une bobine solidaire au fléau placée dans un champ magnétique. Ce dispositif agit alors comme un moteur à courant continu exerçant sur le fléau une force tendant à le ramener à sa position initiale. La variation de force électromagnétique est ainsi égale à la variation de poids de l'échantillon. Le fléau est donc toujours en équilibre dynamique avec la somme des moments égale à zéro. La réponse du fléau à une variation de masse est rapide et énergique de sorte que le fléau apparaît fixé dans sa position. Le courant et la tension développés aux bornes de la bobine sont lues et amplifiés par un circuit électronique de manière à obtenir une lecture de masse proportionnelle à une tension. Une mesure correcte de masse peut être déterminé par l'ajustement du signal de sortie de la balance de manière à obtenir un « zéro », lorsque le porte-échantillon est vide, et la valeur de masse recherchée lorsqu'une masse étalon y est ensuite placée. Finalement, si la balance est correctement mise de niveau, montée sur un support massif, isolé, sans vibration et si tous le mécanisme est placée sous vide, la sensibilité ultime de la balance dépend de la rigidité du fléau et de l'habilité du système de détection à observer le déplacement de ce dernier par rapport à sa référence (zéro)¹²⁶.

Annexe B - Changements apportés au système gravimétrique (0-1) bar

En raison de difficultés imprévues, la mise au point du système gravimétrique (0-1) bar a impliqué plusieurs montages. Voici quelques une des principales difficultés rencontrées et les solutions ayant été apportées.

B.1) Problèmes de conception du système Fisher

La microbalance était initialement placée dans un système commercial Fisher (Figure A). Dans ce système, les stress mécaniques présents lors de la mise sous vide déformaient la structure métallique supportant la microbalance. Il en résultait un déplacement de la microbalance nuisible à la mesure. Ces déformations ont été observées en plaçant un micromètre à différents endroits sur la structure. En outre, ce système ne permettait pas l'obtention de bons vides et était vulnérable aux charges statiques sur le réacteur en verre. La microbalance en a donc été retirée et placée dans la cloche à vide.

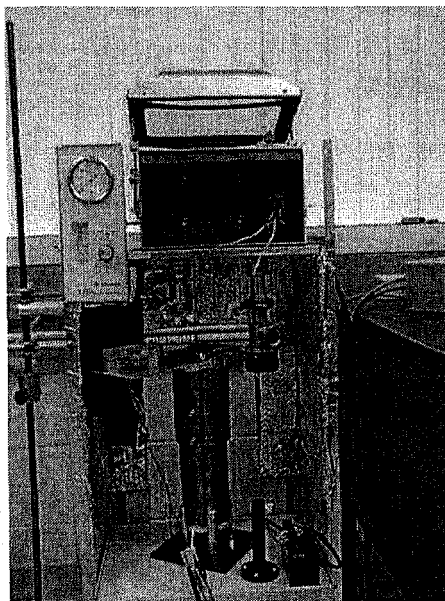


Figure A Structure du système à vide Fisher initial.

B.2) Problèmes liés au chauffage à l'aide de lampes

Dans le but de chauffer l'échantillon de manière in situ, des lampes radiantes comprenant des réflecteurs ont été installées dans la cloche à vide (Figure B). Des tests préliminaires avaient montré que des lampes halogènes de 150 W avec miroirs dichroïque, placées l'une en face de l'autre de manière à focaliser sur l'échantillon, pouvaient porter la température de l'échantillon au dessus de 600 K. Cependant ces lampes surchauffèrent rapidement (la chaleur se dissipant peu sous vide) et certaines de leurs composantes ont brisé. En remplacement, une puissante lampe halogène de 250 W jumelée à un miroir en aluminium poli a été testée. Néanmoins, le miroir en aluminium se dégradait également lors du chauffage. L'usage de diverses lampes, bien que permettant l'atteinte de température élevée, ne pouvait donc pas constituer une solution durable.

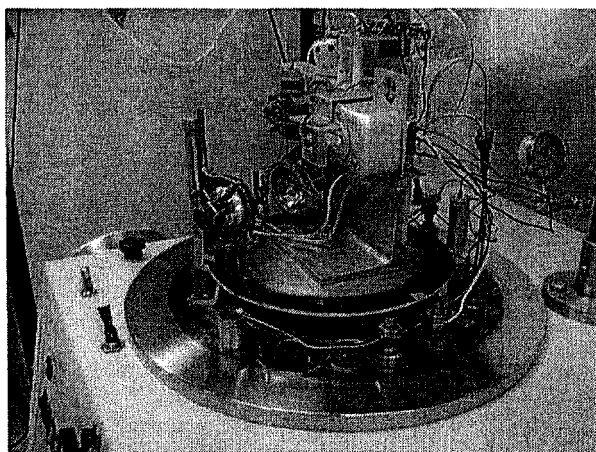


Figure B Système gravimétrique avec cloche à vide et lampes chauffantes.

B.3) Dispersion des poudres lors du chauffage

Le dégazage des échantillons peut provoquer l'évaporation rapide des substances adsorbées. Dans le cas où l'adsorbant est constitué d'une poudre fine, le dégazage entraîne souvent la dispersion de l'échantillon. Un contrôleur de température a donc été mis au point afin de chauffer lentement l'échantillon. Ce contrôleur permet d'augmenter graduellement la puissance de chauffage sur des rampes de temps variant de (10-30) min.

B.4) Difficulté de pompage suite à l'ouverture de la cloche à l'atmosphère

L'ouverture de la cloche à vide à l'atmosphère se traduit par l'adsorption de gaz et de vapeurs atmosphériques sur les parois internes du système. L'eau en particulier semble difficile à pomper. De manière à éviter des temps de pompage excessivement longs, des lampes halogènes de 150 W ont été placées à l'intérieur de la cloche afin de favoriser la désorption de contaminants lors du pompage.

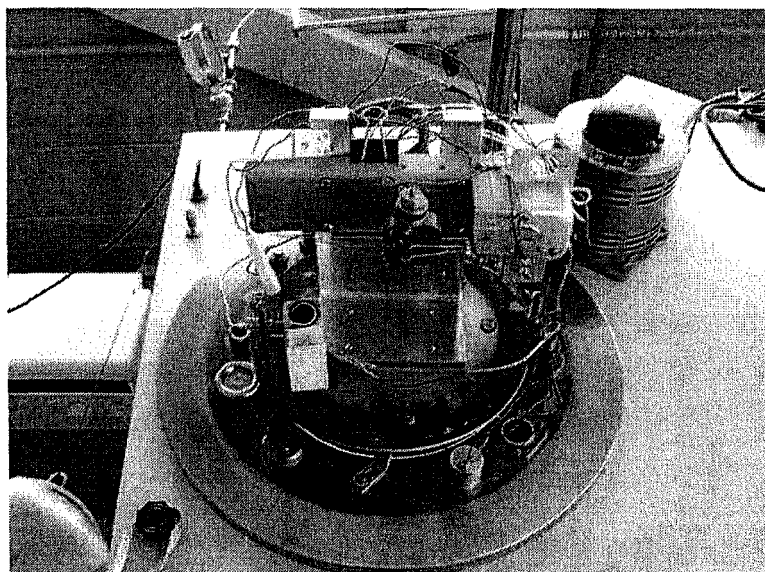


Figure C Système avec four radiant (photographie du système schématisé à la Figure 4).

Finalement, la sensibilité des mesures gravimétriques a exigé que l'opération du système, incluant les manipulations des valves, le réglage de l'intensité des lampes et des débits, soient réalisées suivant une approche systématique et minimalement perturbatrice.

Annexe C - L'adsorption en excès

L'adsorption mesurée par une méthode volumétrique en connaissance du volume mort du système constitue une mesure dite en excès. Similairement, la mesure gravimétrique, lorsque corrigée pour la poussée d'Archimède, constitue également une mesure en excès^{***}. Supposons un volume $V_d = V_g + V_a$ en présence d'un adsorbant de volume V_s tel qu'illustré à la Figure A ci-dessous. Ce volume comprend une partie V_g hors de la portée de l'interaction de la surface et un volume V_a exposé à l'attraction de la surface. On peut imaginer, pour simplifier, que l'adsorbant n'adsorbe pas instantanément, mais seulement après un certain temps. Les conditions initiales dans le système volumétrique V et un système gravimétrique G préalablement taré à zéro (c.-à-d. tel que $m=0$ à $P=0$) sont alors:

V : $m_g(i) = V_d \rho_g$: Masse en phase gazeuse (molécules libres).

G : $m_L(i) = -V_s \rho_g$: Masse lue par la balance (poussée d'Archimède).

Dans cette situation (Figure A), V_a est occupé par un gaz de même densité que dans V_g :

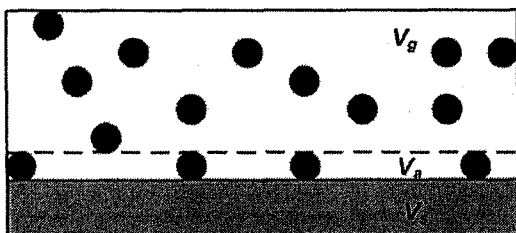


Figure A

Après un certain temps, il y a processus d'adsorption, les systèmes de mesures montrent des variations des quantités mesurées:

V : $m_g(f) = V_d(\rho_g - d\rho_g)$: Diminution de la masse en phase gazeuse

^{***}K. Murata, J. Miyawaki, K. Kaneko. «A Simple Determination Method of the Absolute Adsorbed Amount for High Pressure Gas Adsorption». Carbon 2002, vol. 40, p. 425-428.

G : $m_L(f) = -V_s(\rho_g - d\rho_g) + dm$: Augmentation de la masse lue par la balance

Dans cette situation, la densité gazeuse dans le volume V_g a diminué tandis que la densité adsorbée dans le volume V_a a augmenté. Comme l'illustre la Figure B, la densité dans le volume V_a excède celle dans le volume V_g d'une quantité correspondante aux sphères blanches. Selon la méthode volumétrique, cette mesure est la masse adsorbée en excès :

$$m_a = V_d d\rho_g$$

Or, cette quantité est en phase liée et correspond donc, du fait de la conservation de la masse, à l'accroissement de masse de l'adsorbant dm , de sorte que $m_a = dm$. Les deux approches mènent donc à des mesures en excès.

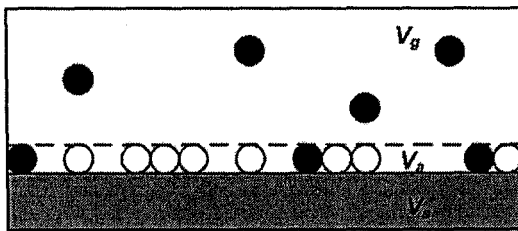


Figure B

Lorsque la densité dans V_a devient égale à celle dans V_g , l'adsorption en excès devient nulle.

Annexe D - Étalonnage du contrôleur de débit massique

Partant de la loi des gaz réels, la densité d'un gaz s'exprime comme :

$$\rho \equiv \frac{n}{V} = \frac{P}{ZRT}$$

où ρ est la densité molaire, P est la pression, V le volume, n le nombre de molécules, Z le facteur de compressibilité, R la constante des gaz et T la température absolue. Pour $Z \cong 1$ et T constante, la variation de la densité dans le temps (t) prend la forme :

$$\frac{d\rho(t)}{dt} = \frac{1}{RT} \left(\frac{dP}{dt} \right)$$

La variation du nombre de molécules en phase gazeuse dans un volume V_m s'écrit donc :

$$\frac{dn}{dt} = \frac{d\rho(t)}{dt} V_m = \frac{1}{RT} \left(\frac{dP}{dt} \right) V_m$$

L'accroissement de n dans la cellule est lié au débit \dot{Q} par la relation :

$$\dot{Q} = k \frac{1}{RT} \left(\frac{dP}{dt} \right) V_m$$

où k est une constante dépendante des unités choisies. Le débit peut donc être étalonné lors de la mesure de remplissage d'un volume connu.

Annexe E - Simulation du gradient sur la ligne de gaz à l'aide de Femlab

Le profil de température du tube soumis à un gradient a été simulé numériquement par éléments finis à l'aide du logiciel Femlab. Ces simulations, essentiellement exploratoires, visaient à estimer des corrections sur des quantités difficilement mesurables expérimentalement. Ainsi, le gradient a pu être représenté (Figures A et B) et l'hypothèse d'un profil de densité linéaire sur le tube a donc pu être vérifiée (Figure C).

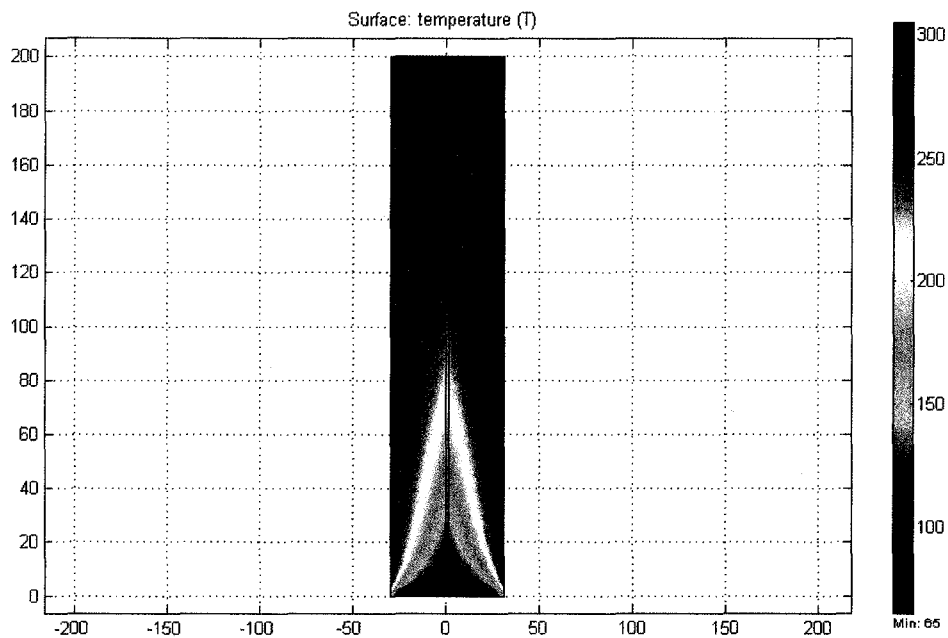


Figure A Profil de la ligne sans contrôle de température.

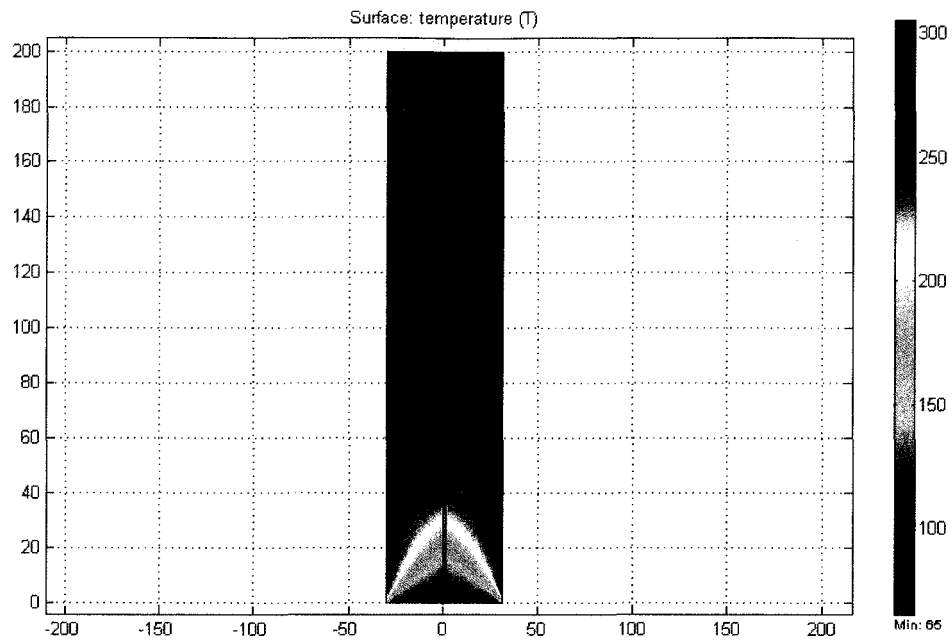


Figure B Profil de la ligne avec contrôle de température.

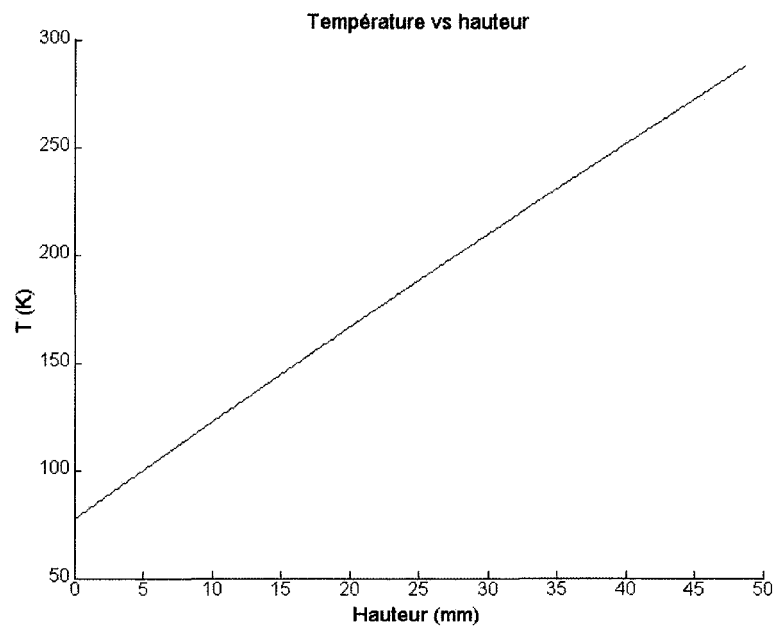


Figure C Température en fonction de la hauteur (à partir de l'extrémité du porte-échantillon).

Annexe F - Méthode de calcul d'adsorption par expansions successives

F.1) Calcul de l'adsorption

La quantité de gaz adsorbé n_a est ici déterminée par la quantité de gaz envoyé Δn_j lors d'expansions moins la quantité résiduelle en phase gazeuse n_g dans le volume de mesure. On a ainsi, suite à des expansions successives, la relation :

$$n_a(1) = \Delta n_1 - n_g(1)$$

$$n_a(2) = \Delta n_1 + \Delta n_2 - n_g(2)$$

$$n_a(3) = \Delta n_1 + \Delta n_2 + \Delta n_3 - n_g(3)$$

...

$$n_a(k) = \left[\sum_j^k \Delta n_j \right] - n_g(k)$$

Exprimée en termes de densité de la phase gazeuse et des volumes caractéristiques du système, l'adsorption cumulative $n_a(k)$ s'écrit :

$$n_a(k) = \left[\sum_j^k (\rho_j^i - \rho_j^f) V_r \right] - \rho_k^f V_m$$

Les quantités ρ_x^y (et donc $n_a(k)$) se calculent ainsi à partir des mesures de (P, T) prises lors d'expansions entre les cellules de volumes V_r et V_m . La détermination du volume V_m se fait généralement à partir d'expansions avec un gaz inerte (hélium).

F.2) Méthode d'étalonnage par l'utilisation d'un volume connu

Considérant, une expansion d'un volume de référence V_r vers un volume de mesure V_m , la densité de la phase gazeuse avant et après l'expansion est reliée aux volumes par la relation :

$$\rho_i^1 V_r = \rho_f^1 (V_r + V_m)$$

Il est utile d'exprimer cette relation sous la forme :

$$V_m = \frac{(\rho_i^1 - \rho_f^1)V_r}{\rho_f^1}$$

Si le volume de mesure V_m est modifié d'une grandeur γ , alors la relation précédente devient :

$$V_m - \gamma = \frac{(\rho_i^2 - \rho_f^2)V_r}{\rho_f^2}$$

On obtient donc l'égalité suivante :

$$\frac{(\rho_i^1 - \rho_f^1)V_r}{\rho_f^1} = \frac{(\rho_i^2 - \rho_f^2)V_r}{\rho_f^2} + \gamma$$

Remaniant, on a :

$$\left[\frac{(\rho_i^1 - \rho_f^1)}{\rho_f^1} - \frac{(\rho_i^2 - \rho_f^2)}{\rho_f^2} \right] V_r = \gamma$$

Il s'en suit l'expression suivante pour V_r :

$$V_r = \gamma \left[\frac{\rho_i^1}{\rho_f^1} - \frac{\rho_i^2}{\rho_f^2} \right]^{-1}$$

La connaissance de V_r permet alors la mesure de V_m lors d'expériences subséquentes.

Annexe G - Mesure des différents volumes constituant la cellule de mesure

La cellule de mesure étant partie immergée en partie dans un milieu cryogénique, la détermination du nombre de moles en phase gazeuse demande une connaissance précise des volumes immergé et exposé à la température ambiante. Des tests à blanc ont permis de mesurer ces volumes. Le nombre total de moles dans le système est :

$$N_T = \rho_r V_r + \rho_m (V_m - V_c - V_{dT}) + \rho_c V_c + \rho_{dT} V_{dT}$$

où le volume de référence V_r est à la température T_r , le volume de mesure V_m à une température T_m . Le volume V_m est corrigé d'un volume V_c correspondant au volume à une température cryogénique et d'un volume V_{dT} correspondant à un petit volume soumis à un gradient. Remaniant l'expression on a :

$$N_T - \rho_r V_r - \rho_m (V_m - V_{dT}) - \rho_{dT} V_{dT} = (-\rho_m + \rho_c) V_c$$

Le volume cryogénique V_c peut donc être exprimé tel que :

$$V_c = \frac{N_T - \rho_r V_r - \rho_m (V_m - V_{dT}) - \rho_{dT} V_{dT}}{(-\rho_m + \rho_c)}$$

Considérant que $V_r + V_m = V_T$ et que $\rho_r = \rho_m$, il s'en suit :

$$V_c = \frac{N_T - \rho_r (V_T - V_{dT}) - \rho_{dT} V_{dT}}{(\rho_c - \rho_r)}$$

La quantité ρ_{dT} est approximable par un profil de densité linéaire sur le tube reliant la cellule de mesure. Le volume V_{dT} est calculable d'après les dimensions du tube.

Références

- ¹ G. Thomas 2000. «Overview of Storage Development, DOE Hydrogen Program». In US DOE Hydrogen Program 2000 Annual Review. San Ramon, California May 9-11, 2000.
- ² DEPARTMENT OF ENERGY. 2005. «Technical Targets: On Board Hydrogen Storage Systems». <http://www.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/mypp/pdfs/storage.pdf>
- ³ OFFICE OF SCIENCE (DEPARTMENT OF ENERGY) 2003. Basic Research Needs for the Hydrogen Economy. Report of the Basic Energy Sciences Workshop on Hydrogen Production, Storage and Use, Department of Energy May 13-15, 2003.
- ⁴ G.W. Crabtree, M.S. Dresselhaus, M.V. Buchanan. «The Hydrogen Economy». *Physics Today* 2004, vol. 57, no. 12, p. 39-45
- ⁵ M. Hirscher, M. Becher. «Hydrogen Storage in Carbon Nanotubes». *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* 2003, vol. 3, no. 1/2, p. 3-17.
- ⁶ A. Chambers *et al.* «Hydrogen Storage in Graphite Nanofibres». *Physical Chemistry B* 1998, vol. 102, no. 22, p. 4253-4256.
- ⁷ E. Poirier, R. Chahine, T.K. Bose. «Hydrogen Adsorption in Carbon Nanostructures». *International Journal of Hydrogen Energy* 2001, vol. 26, p. 831-835.
- ⁸ G.G. Tibbetts, G.P. Meisner, C.H. Olk. «Hydrogen Storage Capacity of Carbon Nanotubes, Filaments, and Vapor-Grown Fibers». *Carbon* 2001, vol. 39, p. 2291-2301.
- ⁹ M. Ritschel *et al.* «Hydrogen Storage in Different Carbon Nanostructures». *Applied. Physics. Letters* 2002, vol. 80, no. 16, p. 2985-2987.
- ¹⁰ A.C. Dillon, M.J. Heben. «Hydrogen Storage Using Carbon Adsorbents: Past, Present and Future». *Applied Physics. A* 2001; vol. 72, p. 133-142.
- ¹¹ M. Becher *et al.* «Hydrogen Storage in Carbon Nanotubes». *Comptes Rendus de Physique* 2003, vol. 4, p. 1055-1062.
- ¹² S. Beyaz Kayiran, F. Darkrim Lamari, D. Lévesque. «Adsorption Properties and Structural Characterization of Activated Carbons and Nanocarbons». *Journal of Physical Chemistry B* 2004, vol. 108, no. 39, p. 15211-15215.
- ¹³ D.Luxembourg *et al.* «Hydrogen Storage in Solar Produced Single-Walled Carbon Nanotubes». *Materials Science and Engineering B* 2004, vol. 108 p. 114-119.
- ¹⁴ M. Hirscher *et al.* «Are Carbon Nanostructures an Efficient Hydrogen Storage Medium? ». 2005, *Journal of Alloys and Compounds* 2003, vol. 356-357, p. 433-437.
- ¹⁵ C. Liu, H-M. Cheng. «Carbon Nanotubes for Clean Energy Applications». *Journal of Physics D :Applied. Physics.* 2005, vol. 38 p. 231-252.
- ¹⁶ F. Lamari Darkrim, P. Malbrunot, G.P. Tartaglia. «Review of Hydrogen Storage by Adsorption in Carbon Nanotubes». *International Journal of Hydrogen Energy* 2002, vol. 27, p. 193-202.
- ¹⁷ H. Takagi *et al.* «Adsorptive Hydrogen Storage in Carbon and Porous Materials». *Materials Science and Engineering B* 2004, vol. 108, p. 143-147.
- ¹⁸ A. Anson *et al.* «Hydrogen Adsorption Studies on Single Wall Carbon Nanotubes». *Carbon* 2004, vol. 42, p. 1243-1248.

-
- ¹⁹ J.L.C Rowsell, O.M. Yaghi. «Strategies for Hydrogen Storage in Metal-Organic Frameworks». *Angewandte Chemie International Edition* 2005, vol. 44, p. 4670-4679.
- ²⁰ R. T. Yang. «Hydrogen Storage by Alkali-Doped Carbon Nanotubes-Revisited». *Carbon* 2000, vol. 38, p. 623-626.
- ²¹ F.E. Pinkerton *et al.* «Thermogravimetric Measurement of Hydrogen Absorption in Alkali-Modified Carbon Materials». *Journal of Physical Chemistry B* 2000, vol. 104, p. 9460-9467.
- ²² R. Dagani. «Tempest in a Tiny Tube». *Chemical & Engineering News* 2002, vol. 80, no. 2, p. 25-28.
- ²³ A. Kuznetsova *et al.* «Enhancement of Adsorption Inside of SWNT: Opening the Entry Ports». *Chemical Physics Letters* 2000; vol. 321, p. 292-296.
- ²⁴ X. Duval. «Adsorption». In *Encyclopaedia Universalis* V.7 (éd. 2001).
- ²⁵ G.A. Somorjai. 1994. Chimie des surfaces et catalyse. Traduit de l'anglais par Marie-Paule Delplancke. Paris : Édiscience internationale, p. 320-326.
- ²⁶ R. Chahine, T.K. Bose. «Low-Pressure Adsorption of Hydrogen». *International Journal of Hydrogen Energy* 1994, vol 19, no. 2, p. 161-164.
- ²⁷ C.J. Winter, J. Nitsch. «Hydrogen as an Energy Carrier». Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 1988. p. 257.
- ²⁸ R. Chahine, T.K. Bose. 1996. «Characterization of Adsorbents for Hydrogen Storage». Proceeding for the 11th World Hydrogen Energy Conference, Stuttgart, Germany, 23-28 June 1996.
- ²⁹ R. Bacsa *et al.* «Hydrogen Storage in High Surface Area Carbon Nanotubes Produced by Catalytic Chemical Vapor deposition». *Journal of Physical Chemistry B* 2004, vol. 108, p. 12718-12723.
- ³⁰ H. Gao *et al.* «Hydrogen Adsorption of Open-Tipped Insufficiently Graphitized Multiwalled Carbon Nanotubes». *Applied Physics Lett.* 2003 vol. 83, p. 3389-3391.
- ³¹ D.H. Everett. 1971. Manual for Symbols and Terminology for Physicochemical Quantities and Units Appendix II Part I. Washington DC:International Union of Pure and Applied Chemistry, p. 12,26.
- ³² E. Poirier *et al.* «Storage of Hydrogen in Single-Walled Carbon Nanotubes and other Carbon Structures». *Applied Physics A* 2004, vol. 78, p. 961-967.
- ³³ K. W. Kolasinski. 2002. Surface Science. Chichester: John Wiley and Sons, p. 85,91
- ³⁴ R. Okambawa *et al.* «Gas-Solid Interaction and the Virial Description of the Adsorption of Methane on Steam-activated Carbon». *Langmuir* 2000, vol. 16, no. 3, p. 1163-1166.
- ³⁵ A. Züttel. «Materials for Hydrogen Storage». *Materials Today*, sept.2003, p. 24-33.
- ³⁶ V.F. Kiselev, O.V. Krylov. 1985. Adsorption Processes on Semiconductor and Dielectric Surfaces I. Berlin-Heidelberg: Springer-Verlag, p. 10,12,38.
- ³⁷ G.W.F. Drake. 1996. Atomic, Molecular and Optical Physics Handbook. Woodbury NY: American Institute of Physics, p. 1015.
- ³⁸ R.I. Masel. 1996. Principles of Adsorption and Reaction on Solid Surfaces. New-York: John Wiley & Sons, p. 112.
- ³⁹ H. Cheng, G.P. Pez, A.C. Cooper. «Mechanism of Hydrogen Sorption in Single-Walled Carbon Nanotubes». *Journal of the American Chemical Society* 2001, vol. 123, p. 5845-5846.

- ⁴⁰ W.C.Conner Jr. 1988. «Spillover of Hydrogen». In Hydrogen Effect in Catalysis, Z.Paal, (éd.) P.G. Menon (éd.). New-York and Basel: Marcel Dekker, p. 311-346.
- ⁴¹ M.A. Callejas *et al.* «Enhanced Hydrogen Adsorption on SWNTS by Sample Reduction». *Materials Science and Engineering B* 2004, vol. 108, p. 120-123.
- ⁴² A.J. Robell, E.V. Ballou, M. Boudart. «Surface Diffusion of Hydrogen on Carbon». *The Journal of Physical Chemistry* 1964, vol. 68, no. 10, p. 2748-2753.
- ⁴³ J.S. Noh, R.K. Agarwal, J.A. Schwarz. «Hydrogen Storage Systems Using Activated Carbon». *International Journal of Hydrogen Energy* 1987, vol. 112, no. 10, p. 693-700.
- ⁴⁴ A. Lueking, R.T. Yang. «Hydrogen Spillover from a Metal Oxide Catalyst onto Carbon Nanotubes—Implications for Hydrogen Storage». *Journal of Catalysis* 2002, vol. 206, p. 165-168.
- ⁴⁵ D.M. Young, A.D. Crowell. 1962. Physical Adsorption of Gases. London: Butterworths, p. 3, 75-82, 139.
- ⁴⁶ F. Rouquerol, J. Rouquerol, K. Sing. 1999. Adsorption by Powders and Porous Solids. London: Academic Press, p. 93-115
- ⁴⁷ K.A.G. Amankwah, J.A. Schwarz. «A Modified Approach for Estimating Pseudo-Vapor Pressures in the Application of the Dubinin-Astakhov Equation». *Carbon* 1995, vol. 33, no. 9, p. 1313-1319.
- ⁴⁸ M.M. Dubinin, V.A. Astakhov. 1970. Development of the Concepts of Volume Filling of Micropores in the Adsorption of Gases and Vapors by Microporous Adsorbents. Translated from *Izvestiy Akademii Nauk SSSR, Seriya Khimicheskaya*, no. 1, p. 5-11.
- ⁴⁹ A.M. Czerny, P. Bénard, R. Chahine. «Adsorption of Nitrogen on Granular Activated Carbon: Experiment and Modeling». *Langmuir* 2005, vol. 21, p. 2871-2875.
- ⁵⁰ Quantachrome Co. Quantachrome Autosorb-1 References.
- ⁵¹ J. Jagiello, T.J. Bandoz, J.A. Schwarz. «Characterization of Microporous Carbons Using Adsorption at Near Ambient Temperatures». *Langmuir* 1996, vol. 12, p. 2837-2842.
- ⁵² D. Ramirez, S. Qi, M.J. Rood, K.J. Hay. «Equilibrium and Heat of Adsorption for Organic Vapors and Activated Carbons». *Environmental Science & Technology* 2005, vol. 39, p. 5864-5871.
- ⁵³ G. M. Barrow. 1996. Physical Chemistry. 6th Ed. New-York: The McGraw-Hill Companies Inc., p. 352.
- ⁵⁴ M. Wautelet et coll. 2003. Les Nanotechnologies. Paris: Dunod, p. 6, 133.
- ⁵⁵ P. M. Ajayan. «Nanotubes From Carbon». *Chemical Rev.* 1999; vol. 99, p. 1787-1799.
- ⁵⁶ M.C. Gordillo, J. Boronat, and J. Casulleras. «Zero-Temperature Equation of State of Quasi-One-Dimensional H₂», *Physical Review Letters* 2000, vol. 85, no. 11, p. 2348-2351.
- ⁵⁷ Q. Wang, J.K. Johnson. «Molecular Simulation of Hydrogen Adsorption in Single-Walled Carbon Nanotubes and Idealized Carbon Slit Pores». *Journal of Chemical Physics* 1999, vol. 110, no. 1, p. 577-586.
- ⁵⁸ M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, Ph. Avouris, (éd.) 2001. Carbon Nanotubes Synthesis, Structure, Properties and Applications. Heidelberg: Springer, p. 11.
- ⁵⁹ R.E. Smalley. «Discovering the Fullerenes». *Review of Modern Physics* 1997, vol. 69, no. 3, p. 723-730.
- ⁶⁰ M. Mercedes Calbi *et al.* «Colloquium: Condensed Phases of Gases Inside Nanotubes Bundles». *Reviews of Modern Physics* 2001, vol. 73, no. 4, p. 857-865.

- ⁶¹ M.K. Kostov *et al.* «Influence of Carbon Curvature on Molecular Adsorptions in Carbon-Based Materials: A Force Field Approach». *Physical Review Letters* 2002, vol. 89, no. 14, p. 146105.
- ⁶² H. Li, M. Eddaoudi, M.O. Keefe, O.M. Yaghi. «Design and Synthesis of an Exceptionally Stable and Highly Porous Metal-Organic framework». *Nature* 1999, vol. 402, p. 276-279.
- ⁶³ A. Vishnyakov *et al.* «Nanopore Structure and Sorption Properties of Cu-BTC Metal-Organic Frameworks». *Nano Letters* 2003, vol. 3, no. 6, p. 713-718.
- ⁶⁴ T. Mueller, G. Ceder. «A Density Functional Theory Study of Hydrogen Adsorption in MOF-5». *Journal of Physical Chemistry B* 2005, vol. 109, p. 17974-17983.
- ⁶⁵ M. Fichtner. «Nanotechnological Aspects in Materials for Hydrogen Storage». *Advanced Engineering Materials* 2005, vol. 7, no. 6, p. 443-455.
- ⁶⁶ S. Iijima. «Helical Microtubules of Graphitic Carbon», *Nature* 1991, vol. 354, p. 56-58.
- ⁶⁷ H.K. Chae *et al.* «A route to High Surface Area, Porosity and Inclusion of Large Molecules in Crystals». *Nature* 2004, vol. 427, p. 523-527.
- ⁶⁸ A. Dailly, J.J. Vajo, C.C. Ahn. «Saturation of Hydrogen Sorption in Zn benzenedicarboxylate and Zn Naphthalenedicarboxylate». *The Journal of Physical Chemistry B Letters*, 2006, vol. 110, p. 1099-1101.
- ⁶⁹ L. Pan *et al.* «Microporous Metal Organic Materials: Promising Candidates as Sorbents for Hydrogen Storage». *Journal of the American Chemical Society* 2004, vol. 126, p. 1308-1309.
- ⁷⁰ A.C. Dillon *et al.* «Storage of Hydrogen in Single-Walled Carbon Nanotubes». *Nature* 1997, vol. 386, p. 377-379.
- ⁷¹ A.C. Dillon *et al.* «Carbon Nanotube Materials for Hydrogen Storage». *Proceedings of the 2001 DOE Hydrogen Program Review*.
- ⁷² M. Hirscher *et al.* «Hydrogen Storage in Sonicated Carbon Materials». *Applied Physics A* 2001, vol. 72, p. 129-132.
- ⁷³ N. Nishimiya *et al.* «Hydrogen Sorption by SWNTS Prepared by a Torch Arc Method». *Journal of Alloys and Compounds* 2002, vol. 339 p. 275-282.
- ⁷⁴ A. Anson *et al.* «Hydrogen Adsorption Studies on Single Wall Carbon Nanotubes». *Carbon* 2004, vol. 42, p. 1243-1248.
- ⁷⁵ C. Liu *et al.* «Hydrogen Storage in Single-Walled Carbon Nanotubes at Room Temperature». *Science* 1999, vol. 286, p. 1127-1129.
- ⁷⁶ C. Liu *et al.* «Volumetric Hydrogen Storage in Single-Walled Carbon Nanotubes». *Applied Physics Letters* 2002, vol. 80, no. 13, p. 2389-2391.
- ⁷⁷ M. Shiraishi, T. Takenobu, M. Ata. «Gas-Solid Interaction in the Hydrogen/SWNTS System». *Chemical Physics Letters*. 2003, vol. 367 p. 633-636.
- ⁷⁸ H. Kajiura *et al.* «Hydrogen Storage Capacity of Commercially Available Carbon Materials at Room Temperature». *Applied Physics Letters* 2003, vol. 82, no. 7, p. 1105-1107.
- ⁷⁹ G.G. Tibbetts, G.P. Meisner, C.H. Olk. «Hydrogen Storage Capacity of Carbon Nanotubes, Filaments and Vapor Grown Fibers». *Carbon* 2001, vol. 39 p. 2291-2301.
- ⁸⁰ M.R. Smith Jr *et al.* «Chemical Activation of Single-Walled Carbon Nanotubes for Hydrogen Adsorption». *Journal of Physical Chemistry B* 2003, vol. 107, p. 3752-3760.

-
- ⁸⁰ B.P. Tarasov *et al.* «Hydrogen Sorption Properties of Arc-Generated SWNTS». *Journal of Alloys and Compounds* 2003, vol. 356-357, p. 510-514.
- ⁸¹ J. Lawrence, G. Xu. «High Pressure Saturation of Hydrogen Stored by SWNTS». *Applied Physics Letters* 2004, vol. 84, no. 6, p. 918-920.
- ⁸² Y. Ye *et al.* «Hydrogen Adsorption and Cohesive Energy of Single-Walled Carbon Nanotubes». *Applied Physics Letters* 1999; vol. 74, no. 16, p. 2307-2309.
- ⁸³ H.W. Zhu *et al.* «The Effect of Surface Treatments on Hydrogen Storage of Carbon Nanotubes». *Journal of Material Science Letters* 2000, vol. 19, p. 1237-1239.
- ⁸⁴ B.K. Pradhan *et al.* «Large Cryogenic Storage of Hydrogen in Carbon Nanotubes at Low Pressures». *Materials Research Society Symposium Proceeding* 2002. vol. 706, p. Z10.3.1-Z10.3.6.
- ⁸⁵ H.G. Schimmel *et al.* «Hydrogen Adsorption in Carbon Nanostructures Compared». *Materials Science and Engineering B* 2004, vol. 108, p. 124-129.
- ⁸⁶ A. Zuttel *et al.* «Hydrogen Storage in Carbon Nanostructures». *International Journal of Hydrogen Energy* 2002, vol. 27, p. 203-212.
- ⁸⁷ A. Anson *et al.* «Porosity, Surface Area, Surface Energy, and Hydrogen Adsorption in Nanostructured Carbons». *Journal of Physical Chemistry B* 2004, vol. 108, p. 15820-15826.
- ⁸⁸ B.K. Pradhan *et al.* «Experimental Probes of the Molecular Hydrogen-Carbon Nanotube Interaction». *Physica B* 2002, vol. 323 p. 115-121.
- ⁸⁹ G. Stan, M.W. Cole. «Hydrogen Adsorption in Nanotubes». *Journal of Low Temperature Physics* 1998, vol. 110, no. 1/2, p. 539-544.
- ⁹⁰ M. Volpe, F. Cleri. «Role of Surface Chemistry in Hydrogen Adsorption in SWNTs». *Chemical Physics Letters* 2003, vol. 371, p. 476-482.
- ⁹¹ X. Zhang, D. Cao, J. Chen. «Hydrogen adsorption Storage on SWNTS Arrays by a Combination of Classical Potential and Density Functional Theory». *Journal of Physical Chemistry B* 2003, vol. 107, p. 4942-4950.
- ⁹² M. Rzepka, P. Lamp, M.A. de la Casa-Lillo. «Physisorption of Hydrogen on Microporous Carbon and Carbon Nanotubes». *Journal of Physical Chemistry B* 1998, vol. 102, p. 10894-10898.
- ⁹³ J. Li *et al.* «Theoretical Evaluation of Hydrogen Storage Capacity in Pure Carbon Nanostructures». *Journal of Chemical Physics* 2003, vol. 119, no. 4, p. 2376-2385.
- ⁹⁴ S.M. Lee, Y.H. Lee. «Hydrogen Storage in Single-Walled Carbon Nanotubes». *Applied Physics Letters* 2000, vol. 76, no. 20, p. 2877-2879.
- ⁹⁵ R.F. Cracknell. «Simulation of Hydrogen Uptake in Carbonaceous Materials». 14ème Conférence mondiale de l'hydrogène énergétique, Montréal, 9-13 juin 2002.
- ⁹⁶ A.C. Dillon *et al.* «Carbon Nanotubes Materials for Hydrogen Storage». *Proceedings of the 2000 DOE Hydrogen Program Review*.
- ⁹⁷ N.L. Rosi *et al.* «Hydrogen Storage in Microporous Metal-Organic Frameworks». *Science* 2003, vol. 300, p. 1127-1129.
- ⁹⁸ J.L.C. Rowsell *et al.* «Hydrogen Sorption in Functionalized Metal-Organic Frameworks». *Journal of the American Chemical Society* 2004, vol. 126, p. 5666-5667.

-
- ⁹⁹ B. Panella, M. Hirscher. «Hydrogen Physisorption in Metal-Organic Crystals». *Advanced Materials* 2005, vol. 17, no. 5, p. 538-541.
- ¹⁰⁰ B. Panella *et al.* «Hydrogen Adsorption in Metal-Organic Frameworks: Cu-MOFs and Zn-MOFs Compared». *Advanced Functional Materials* 2006, vol. 16, no. 4, p. 520-524.
- ¹⁰¹ G. Férey *et al.* «Hydrogen Adsorption in the Nanoporous Metal-benzenedicarboxylate $M(OH)(O_2C-C_6H_4-CO_2)$ ($M = Al^{3+}, Cr^{3+}$), MIL-53». *Chemical Communications* 2003, p. 2976-2977.
- ¹⁰² C.J. Williams, A New Lease on Life for Gravimetric Adsorption, *American Laboratory*, June 1969, p. 1163-1169.
- ¹⁰³ A.W. Czanderna (éd.), S.P. Wolsky (éd.). 1980. Microweighing in Vacuum and Controlled Environments. Amsterdam :Elsevier Scientific Publishing Company, p. 36-39.
- ¹⁰⁴ G.W. Chadzynski. «The Accuracy in Microweighing in Vacuum and Controlled Environments». *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 1999, vol. 55, p. 413-429.
- ¹⁰⁵ E. Robens *et al.* «Sources of Error in Sorption and Density Measurements». *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 1999, vol. 55, p. 383-387.
- ¹⁰⁶ F.E. Pinkerton, Correspondance privée.
- ¹⁰⁷ S.J. Gregg, K.S.W. Sing. 1982. Adsorption, Surface Area and Porosity Second Edition. London: Academic Press, p. 41-45.
- ¹⁰⁸ J. Fripiat, J. Chaussidon, A. Jelli. 1971. Chimie-physique des phénomènes de surface. Paris :Masson et Cie, p. 30.
- ¹⁰⁹ <http://www.quantachrome.com>
- ¹¹⁰ C. Kittel. «Introduction to Solid State Physics. 4th ed. », John Wiley and Sons, New-York, (1971), p. 49, 54.
- ¹¹¹ <http://www.cnanotech.com>
- ¹¹² <http://www.nanoledge.com>
- ¹¹³ M. Holzinger *et al.* «A New Purification Method for Single-Wall Carbon Nanotubes (SWNTs)». *Applied Physics A* 2000, vol. 70, p. 599-602.
- ¹¹⁴ K. B. Shelimov *et al.* «Purification of SWNTs by Ultrasonically Assisted Filtration». *Chemical Physics Letters* 1998, vol. 282, p. 429-434.
- ¹¹⁵ F. Darkrim, D. Lévesque. «High Adsorptive Property of Opened Carbon Nanotubes at 77 K». *Journal of Physical Chemistry B* 2000, vol. 104, p. 6773-6776.
- ¹¹⁶ M. Hirscher, M. Becher. «Hydrogen Storage in Carbon Nanotubes». *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* 2003, vol. 3, no. 1/2, p. 3-17.
- ¹¹⁷ F.D. Manchester, A. San-Martin, and J.M. Pitre. 2000. In Phase Diagrams of Binary Hydrogen Alloys. F.D. Manchester (éd.). ASM International, Materials Park, 2000, p. 160.
- ¹¹⁸ P.G. Menon. «Adsorption at High Pressures». *Chemical Reviews* 1968, vol. 68, no. 3, p. 277-294.
- ¹¹⁹ A. L. Myers, *Thermodynamics of Adsorption in Porous Materials*, *AIChE Journal (Thermodynamics)* 2002, vol. 48, no. 1, p. 145-160.

-
- ¹²⁰ T. Kiyobayashi *et al.* «Hydrogen Adsorption in Carbonaceous Materials – How to Determine the Storage Capacity Accurately». *Journal of Alloys and Compounds* 2002, vol. 330-332, p. 666-669.
- ¹²¹ B. Panella, M. Hirsher, S. Roth. «Hydrogen Adsorption in Different Carbon Nanostructures». *Carbon* 2005, vol. 43, p. 2209-2214.
- ¹²² P. Bénard, R. Chahine. «Determination of the Adsorption Isotherms of H₂ on Activated Carbon above the Critical Temperature of the Adsorbate over a Wide Temperature and Pressure Range». *Langmuir* 2001, vol. 12 p. 1950-1955.
- ¹²³ M.G., Nijkamp *et al.* «Hydrogen Storage Using Physisorption-Materials Demand». *Applied Physics A* 2001, vol. 72, p. 619-623.
- ¹²⁴ I.W. Chiang *et al.* «Purification and Characterization of Single-Wall Carbon Nanotubes (SWNTs) Obtained from the Gas-Phase Decomposition of CO (HiPco Process)». *Journal of Physical Chemistry B* 2001, vol. 105, p. 8297-8301.
- ¹²⁵ Cahn Instrument Company, Manuel de l'opérateur Cahn RG Automatic Electrobalance, Paramount CA USA.
- ¹²⁶ M.R. Bottaccini. 1975. Instruments and Measurements. Columbus Ohio: Charles E. Merrill Pub Co, p. 252.